

Abklingfunktionen der Fluoreszenz angeregter Moleküle

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Klaus Röllig
aus Chemnitz

Marburg 1966

Abklingfunktionen der Fluoreszenz angeregter Moleküle

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Klaus Röllig

aus Chemnitz

Marburg 1966



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 8.2.1966

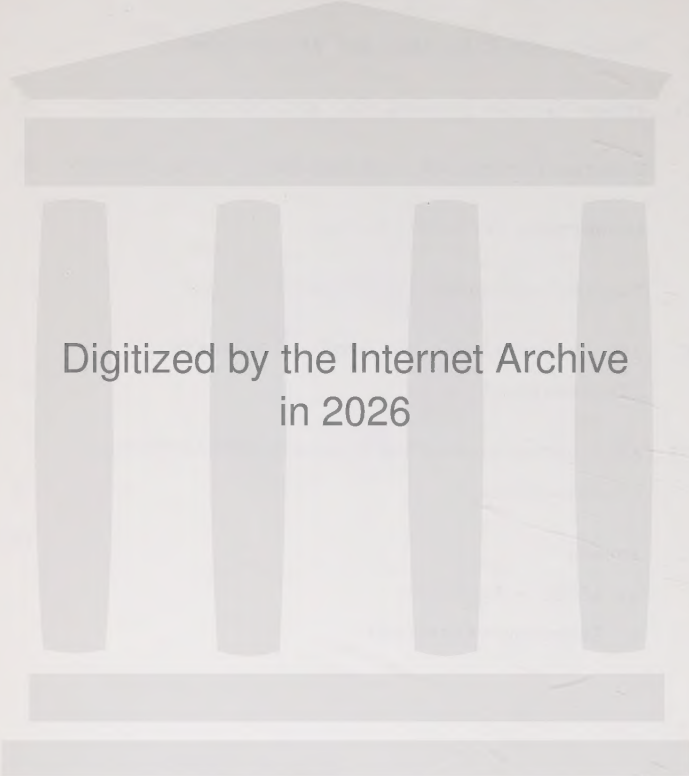
Tag der mündlichen Prüfung am 26.2.1966

Berichterstatter: Prof. Dr. H.Kuhn

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H.Wolter

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	Theorie zum Abklingen der Fluoreszenz	3
III.	Apparatur zur Messung von Abklingfunktionen	18
IV.	Untersuchungen des Lichtimpulses der Blitzröhre	38
V.	Auswertung der Meßkurven	45
VI.	Abklingfunktionen von Monomeren	57
VII.	Abklingfunktionen von Monomeren-Dimeren- Fluoreszenzen	67
VIII.	Abklingfunktionen von Monomeren-Excimeren- Fluoreszenzen	71
IX.	Anhang	78
	a) ALGOL - Programm	
	b) Literaturverzeichnis	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. Einleitung

Die Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Fluoreszenz-Strahlungsleistung kurzzeitig angeregter Moleküle (Abklingfunktion $I(t)$) dienen zur Aufklärung von Strahlungs- und Löschmechanismen. Neben den Absorptions- und Fluoreszenzspektren und der Quantenausbeute kann die Messung der Abklingfunktion wichtige Hinweise über die Eigenschaften des angeregten und des Grundzustands der Moleküle geben. Besonders wenn mehrere fluoreszierende Molekülsorten vorliegen und Übergänge zwischen ihnen innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustands stattfinden, ist die Messung der Abklingfunktion zur kinetischen Deutung dieser Vorgänge nützlich.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine weitgehend automatisierte Apparatur entwickelt, die die Abklingfunktionen der Fluoreszenz direkt aufzeichnet. Die meisten früher beschriebenen Anordnungen, zu denen vor allem die Phasenfluorometer zählen, beschränkten sich auf eine indirekte Bestimmung der mittleren Abklingzeit.

In den Phasenfluorometern regt ein amplitudenmodulierter Lichtstrom die Fluoreszenz an. Der Fluoreszenzlichtstrom ist dann seinerseits moduliert und gegen den Anregungslichtstrom phasenverschoben. Unter der Voraussetzung exponentiellen Abklingens gilt dann nach der allgemeinen Theorie^{1,2}:

$$1.1 \quad \operatorname{tg} \alpha = 2\pi f \tau$$

α : Phasenverschiebung zwischen Anregungs- und Fluoreszenzlichtstrom

f: Modulationsfrequenz des Anregungslichtes

τ : Abklingzeit der Fluoreszenz

Wood³, Gottling⁴ und Gaviola¹ modulierten das Anregungslicht mit einer Kerrzelle. Duschinsky⁵, Brüninghaus⁶ und Müller et al⁷ benutzten dazu die von einem elektrischen Wechselfeld in Quarz, bzw. KH_2PO_4 -Kristallen erzeugten Doppelbrechungsänderungen (Pockels-Effekt). Außerdem wurde das Anregungslicht mit der zeitveränderlichen Beugung an den stehenden Wellen einer Ultraschallzelle moduliert⁸⁻¹⁷. Andere Autoren¹⁸⁻²² haben Modulationsverfahren für die Anregung mit Elektronen entwickelt. Carbone et al²³ verwendeten als Anregungslichtquelle einen Helium-Neon-Laser, dessen kohärentes Licht durch die Schwebungen verschiedener axialer Schwingungsmoden amplitudenmoduliert ist. Mit dieser Methode können Abklingzeiten von 10^{-8} bis 10^{-11} sec gemessen werden.

Neben den Phasenfluorometern sind andere Meßverfahren entwickelt worden, die die Fluoreszenz sowohl mit sichtbarem und UV-Licht^{24,25}, wie auch mit Röntgenlicht^{26,27} und α -Teilchen^{28,29} anregen. Im allgemeinen sind dabei die Abklingzeiten von der Anregungsweise abhängig.

Bei den bisher genannten Verfahren kann die Abklingzeit nur unter bestimmten Annahmen über den Verlauf der Abklingfunktion aus den Messungen berechnet werden. Dabei wird im allgemeinen ein exponentielles Abklingen angenommen. Abweichungen von diesem Verlauf können nur festgestellt werden, wenn die ganze Abklingfunktion gemessen wird. Zu diesem Zweck wurden bereits einige Meßanordnungen angegeben³⁰⁻⁴⁵.

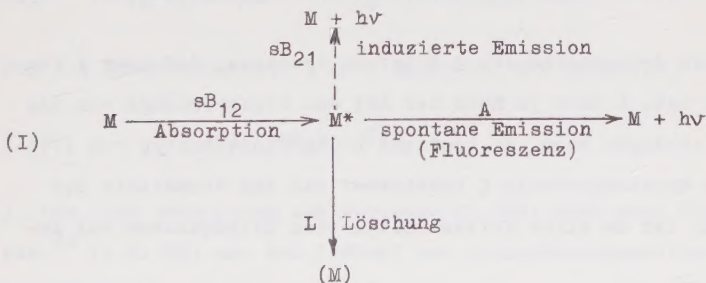
II. Theorie zum Abklingen der Fluoreszenz

Nach der Anregung fluoreszenzfähiger Moleküle klingt die Fluoreszenz-Strahlungsleistung (: Anzahl der pro Zeiteinheit emittierten Lichtquanten) entsprechend der Funktion $I(t)$ in der Zeit $t \geq 0$ ab. Die Abklingzeit τ der Fluoreszenz wird als zeitlicher Mittelwert über $I(t)$ definiert:

$$2.1 \quad \tau = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}$$

Diese Definition ist für beliebige normierbare $I(t)$ anwendbar. Speziell bei exponentiellem Abklingen: $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$ ist die Abklingzeit nach 2.1 die Zeit τ , in der $I(t)$ auf $1/e$ des Anfangswertes $I(0) = I_0$ abnimmt.

$I(t)$ soll berechnet werden für die Moleküle M mit dem Grundzustand 1 und dem angeregten Zustand 2. $W_1(t)$, bzw. $W_2(t)$ seien die Wahrscheinlichkeiten, ein bestimmtes Molekül zur Zeit t im Zustand 1, bzw. 2 vorzufinden. In dem Reaktionsschema (I) sind alle Prozesse, die zur Erzeugung und Vernichtung der angeregten Moleküle M^* beitragen können, mit ihren Geschwindigkeitskonstanten angegeben:



A: Einsteinkoeffizient der spontanen Emission von 2 nach 1

$B_{12} = B_{21}$: Einsteinkoeffizient der Absorption, bzw. der induzierten Emission zwischen 1 und 2

s: Energiedichte der Lichtstrahlung

ν : Frequenz des Fluoreszenzlichtes

Idt: Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes Molekül M^* in der Zeit dt strahlungslos desaktiviert wird

(M): Endprodukt des speziellen Löschvorgangs

Die Bilanzgleichung von (I) lautet:

$$2.2 \quad -dW_2(t)/dt = (A+L)W_2(t) + s(B_{21}W_2(t) - B_{12}W_1(t))$$

In den folgenden Fällen ist die Energiedichte s der Anregungs- und der Fluoreszenzstrahlung so gering, daß der Einfluß der induzierten Emission unerheblich bleibt. Nach Beendigung der Anregung für $t \geq 0$ kann der letzte Term in 2.2 vernachlässigt werden:

$$2.3 \quad -dW_2(t)/dt = (A+L)W_2(t) \quad \text{für } t \geq 0$$

Die Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Lichtquanten $I(t)$ ist dann:

$$2.4 \quad I(t) = -\text{Const.} \cdot (A/(A+L)) dW_2(t)/dt = \text{Const.} \cdot A W_2(t), \quad t \geq 0$$

Bei der Integration von 2.3 ist zu beachten, daß zwar A konstant ist, L aber je nach der Art des Löschvorgangs von der Zeit abhängen kann. So bestimmt L den Funktionstyp von $I(t)$.

Als Quantenausbeute Q bezeichnet man das Verhältnis der Anzahl der zu allen Zeiten emittierten Lichtquanten zur An-

zahl der angeregten Moleküle:

$$2.5 \quad Q = A \int_0^{\infty} W_2(t) dt \quad \text{mit } W_2(0) = 1$$

a) Innermolekulare Löschung

Liegen nur innermolekulare Löschprozesse ($W_2(t) \equiv W_{12}(t)$) vor, so kann bei fester Temperatur $L = L_0$ als konstant angenommen werden. Die Differentialgleichung 2.3 läßt sich dann mit der Anfangsbedingung $W_{12}(0) = 1$ integrieren zu:

$$2.6 \quad W_{12}(t) = e^{-(A+L_0)t} \quad \text{für } t \geq 0$$

Wegen 2.4 und 2.6 gilt mit der Anfangsbedingung $I(0) = I_0$:

$$2.7 \quad I(t) = I_0 e^{-(A+L_0)t} \quad \text{für } t \geq 0$$

Aus der Definition 2.1 folgt als Abklingzeit von $I(t)$:

$$2.8 \quad \tau = 1/(A+L_0)$$

Für $L_0 = 0$ ergibt sich die sogenannte natürliche Abklingzeit:

$$2.9 \quad \tau_0 = 1/A$$

Für die Quantenausbeute Q gilt nach 2.5, 2.8 und 2.9:

$$2.10 \quad Q = A/(A+L_0) = \tau/\tau_0$$

A , bzw. die natürliche Abklingdauer τ_0 läßt sich nach Förster⁴⁶ (s.S.158) aus dem Verlauf des Absorptionsspektrums berechnen:

$$\begin{aligned}
 2.11 \quad 1/\tau_0 &= (2,30 \cdot 8\pi n^2 c / \bar{N}) \int_0^\infty (\epsilon(\tilde{\nu}) (2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^3 / \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \\
 &= 2,88 \cdot 10^{-9} \text{ (cm} \cdot \text{Mol/sec)} n^2 \int_0^\infty (\epsilon(\tilde{\nu}) (2\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^3 / \tilde{\nu}) d\tilde{\nu}
 \end{aligned}$$

n : Brechungsindex des Mediums

c : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum (cm/sec)

$\bar{N}$: Anzahl der Teilchen pro Millimol

$\tilde{\nu}_0$: Wellenzahl des reinen Elektronenübergangs (cm^{-1})

$\epsilon(\tilde{\nu})$: dekadischer Extinktionskoeffizient ($10^3 \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$)

Die Integration in 2.11 erstreckt sich nur über das Gebiet der längstwelligen Absorptionsbande. Die Formel 2.11 gilt nur für Übergänge zwischen Elektronenzuständen gleicher Multiplizität. Im allgemeinen Fall ist die rechte Seite von 2.11 noch mit dem Quotienten der Multiplizitäten von Grund- und Anregungszustand zu multiplizieren. 2.11 wurde mit Hilfe der Symmetrieregeln abgeleitet, wonach die längstwellige Absorptionsbande und das Fluoreszenzspektrum spiegelbildlich zu der festen Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ verlaufen.

Für schmale Banden kann das Integral in 2.11 vereinfacht werden und es ergibt sich eine Beziehung, die im wesentlichen schon 1917 von Einstein⁴⁷ aufgestellt wurde:

$$\begin{aligned}
 2.12 \quad 1/\tau_0 &= (2,30 \cdot 8\pi n^2 c / \bar{N}) \tilde{\nu}^2 \int_0^\infty \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \\
 &= (8\pi^2 n^2 e^2 / (mc)) \tilde{\nu}^2 \cdot f \quad \text{mit} \\
 f &= (2,30 \text{ mc}^2 / (\pi \bar{N} e^2)) \int_0^\infty \epsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} : \text{Oszillatorenstärke} \\
 e &: \text{Ladung des Elektrons, } m: \text{Masse des Elektrons}
 \end{aligned}$$

Gleichung 2.12 erhält man auch auf halbklassischem Wege, wenn das angeregte Molekül als strahlungsgedämpfter Oszillator betrachtet wird.

Nach Strickler et al.⁴⁸ kann τ_0 aus dem Verlauf des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums berechnet werden, ohne die Symmetrieregeln vorzusetzen. Die Bestimmungsgleichung von τ_0 erhält dadurch einen größeren Gültigkeitsbereich:

$$2.13 \quad 1/\tau_0 = 2,88 \cdot 10^{-9} (\text{cm} \cdot \text{Mol}/\text{sec}) n^2 M(\tilde{\nu}) \int \mathcal{E}(\tilde{\nu}) d\ln \tilde{\nu} \quad \text{mit}$$

$$M(\tilde{\nu}) = \frac{\int F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int \tilde{\nu}^{-3} F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} : \text{Kehrwert des Mittelwertes von } \tilde{\nu}^{-3} \text{ im Fluoreszenz-Quantenspektrum}$$

$F(\tilde{\nu})$: Fluoreszenz-Quantenspektrum ($F(\tilde{\nu}) = dN/d\tilde{\nu}$ mit
 dN : Anzahl der im Wellenzahlintervall von $\tilde{\nu}$ bis $\tilde{\nu}+d\tilde{\nu}$ pro Zeiteinheit emittierten Lichtquanten bei konstanter Erregung)

Die Integration in 2.13 erstreckt sich über das ganze Absorptions-, bzw. Fluoreszenzgebiet des betrachteten Elektronenübergangs. 2.13 wurde für stark erlaubte Übergänge abgeleitet. Die mit 2.13 berechneten Werte weichen von den gemessenen Abklingzeiten bei Berücksichtigung der Quantenausbeuten durchschnittlich um weniger als 15% ab⁴⁸ (s.Tab.1). Die Abweichungen werden zwar umso größer, je stärker die Symmetrieregeln von den Spektren verletzt wird⁷⁴, sie bleiben aber immer unter den Abweichungen der nach 2.11 berechneten Werte.

b) Zwischenmolekulare Löschung

Es sei I_{dt} wieder die Wahrscheinlichkeit, daß ein angeregtes

Molekül M^* in der Zeit dt strahlungslos von einem Fremdmolekül F (:Fremdlöschung) oder von einem unangeregten Molekül M (:Konzentrationslöschung) gelöscht wird. L ist von der individuellen Umgebung von M^* abhängig. Diese Umgebung wird durch die Abstände R_k von M^* zu allen Löschmolekülen F_k hinreichend beschrieben, wenn die Wahrscheinlichkeit des Energieübergangs von M^* nach F_k allein eine Funktion von R_k ist. Es gilt dann, falls M^* in der Umgebung von N Löschmolekülen F_k ist:

$$2.14 \quad L = L_0 + \sum_{k=1}^N I(R_k) ,$$

wobei mit der Konstanten L_0 die innermolekulare Löschung berücksichtigt wird.

Im allgemeinen ist R_k wegen der Brownschen Bewegung der Moleküle von der Zeit abhängig. Für hohe Viskositäten und kleine Abklingzeiten können aber Diffusionsprozesse vernachlässigt werden. Mit 2,14 ergibt dann die Integration von 2.3 für konstante R_k ⁴⁹:

$$\begin{aligned} 2.15 \quad W_2(t) &= \text{const.} \exp(-(A+L_0 + \sum_{k=1}^N I(R_k))t) \\ &= \text{const.} \exp(-(A+L_0)t) \prod_{k=1}^N \exp(-I(R_k)t) \end{aligned}$$

$W_2(t)$ bezieht sich auf ein bestimmtes Einzelmolekül in einer festgelegten Umgebung. Für die Moleküle M^* in anderen Umgebungen haben die Funktionen $W_2(t)$ nach 2.14 und 2.15 verschiedene Abklingzeiten. Deshalb muß für die Berechnung von $I(t)$ die mittlere Anregungswahrscheinlichkeit $\overline{W_2(t)}$ einer Gesamt-

heit von Molekülen in dem Volumen V mit statistisch verteilten Abständen R_k gesucht werden. Dazu wird über alle R_k unabhängig voneinander gemittelt⁴⁹:

$$\begin{aligned} 2.16 \quad \overline{W_2(t)} &= \text{const.} \exp(-(A+L_0)t) \prod_{k=1}^N \int_V \exp(-L(R_k)t) w(R_k) dR_k \\ &= \text{const.} \exp(-(A+L_0)t) \left[\int_V \exp(-L(R)t) w(R) dR \right]^N \end{aligned}$$

$w(R)dR$: Wahrscheinlichkeit, das Molekül F im Abstand zwischen R und $R+dR$ vom Molekül M^* zu finden

2.16 gilt unter der Voraussetzung, daß die Wechselwirkung zwischen den Löschmolekülen vernachlässigt werden kann. Zur weiteren Berechnung von $I(t)$ müssen die Funktionen $w(R)$ und $L(R)$ explizit bekannt sein.

Solange Wechselwirkungskräfte auch zwischen den Molekülen M^* und F vernachlässigbar sind, haben die Moleküle F eine gleichmäßige Raumverteilung mit:

$$2.17 \quad w(R)dR = 4\pi R^2 dR/V$$

Wenn als Löschmechanismus z.B. die strahlungslose Übertragung der Elektronenanregungsenergie vom Molekül M^* auf ein resonanzfähiges Molekül F nach Förster⁴⁹ wirksam ist, gilt:

$$2.18 \quad L(R) = (R_0/R)^6 (A+L_0)$$

Wird 2.17 und 2.18 in 2.16 eingesetzt, so ergibt die Rechnung für die Anfangsbedingung $I(0) = I_0$ ⁴⁹:

$$2.19 \quad I(t) = I_0 \exp(-(A+L_0)t - (4\pi^{3/2}/(3V))NR_0^3 \sqrt{t(A+L_0)})$$

Die Abklingfunktion verläuft also nicht mehr rein exponentiell wie in 2.7, sondern nimmt mit wachsender Zeit t immer langsamer ab. Bennett⁵⁰ hat solche Abklingfunktionen für Farbstoffsysteme in Polymerenfolien experimentell nachgewiesen. Besonders im Bereich $0 \leq t \leq \tau_{N=0} = 1/(A+L_0)$ wurden Abweichungen vom exponentiellen Verlauf festgestellt. Die aus diesen Abweichungen berechneten Werte von R_0 stimmen dabei gut mit den spektroskopisch bestimmten Werten überein.

Berücksichtigt man bei der Resonanzlöschung noch die Brownsche Bewegung der Moleküle M^* (Diffusionskonstante D_M) und F (Diffusionskonstante D_F), so tritt nach Kurskii et al.⁵¹ zu den beiden Termen im Argument der Exponentialfunktion in 2.19 noch ein Glied, das proportional zu $(2/3D_M+D_F)t^{7/6}$ ist. Dies gilt nur für kleine Diffusionskonstanten, bei denen desaktivierende Zusammenstöße der Moleküle selten sind.

Wird die Fluoreszenzlöschung neben innermolekularer Prozesse ($L_0 = \text{const.}$) gerade durch die diffusionsbedingten Zusammenstöße der Moleküle verursacht, kann $I(t)$ mit der Smoluchowskischen Theorie der Koagulationskinetik⁵² berechnet werden:

Zur Zeit $t=0$ seien N Löschmoleküle F im Volumen V gleichverteilt. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich bis zur Zeit t kein Molekül F dem angeregten Molekül M^* bis auf den Abstand R_L genähert hat, ist dann⁵²:

$$2.20 \quad U(t) = \exp(-4\pi DR_L c(t + 2R_L \sqrt{t/\pi D})) \text{ für } t > 0, \text{ mit}$$

$$D = D_M + D_F \text{ und } c = N/V$$

R_L ist der Abstand zwischen M^* und F , bei dem mit Sicherheit die strahlungslose Desaktivierung von M^* durch Anlagerung oder durch unelastischen Stoß erfolgt. Es wird dabei angenommen, daß der Wirkungsbereich von M^* kugelförmig ist und daß keine Kräfte zwischen M^* und F über diesen Bereich hinauswirken. Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül zur Zeit t im angeregten Zustand anzutreffen, ist dann das Produkt von 2.6 und 2.20:

$$\begin{aligned} 2.21 \quad W_2(t) &= W_{i2}(t) U(t) \\ &= \exp(-(A+L_0+4\pi DR_L c)t - 8\sqrt{\pi} R_L^2 c \sqrt{Dt}), \quad t > 0 \end{aligned}$$

Nach 2.4 gilt dann wieder mit der Anfangsbedingung $I(0) = I_0$:

$$2.22 \quad I(t) = I_0 \exp(-(A+L_0+4\pi DR_L c)t - 8\sqrt{\pi} R_L^2 c \sqrt{Dt}), \quad t > 0$$

Der Anteil der Löschmoleküle, die bereits zur Zeit $t = 0$ im Wirkungsbereich von M^* liegen, blieb unberücksichtigt. Er würde nur die Größe von I_0 beeinflussen. Eine wesentliche Änderung von $I(t)$ ergibt sich jedoch, wenn nach der Annäherung von F an M^* bis auf den Abstand R_L die Löschung von M^* nur mit einer Wahrscheinlichkeit $W < 1$ erfolgt, wenn also die Begegnungskomplexe (M^*F) vor der Desaktivierung von M^* wieder dissoziieren. Dieser Fall wurde von Collins et al.⁵³ und Weller⁵⁴ behandelt. Weller hat außerdem den Einfluß der Coulomb-Wechselwirkung zwischen F und M^* mit in Rechnung gesetzt.

Die Löschung durch diffusionsbedingte Stöße und Anlagerungen führt also nach 2.22 auf denselben Typ der Abklingfunktion wie

die Resonanzlöschung nach 2.19. Die allgemeine Form dieser Funktionen lautet:

$$2.23 \quad I(t) = I_0 \exp(pt + q\sqrt{t}) \quad \text{für } t > 0$$

Nach 2.1 errechnet sich für die Abklingzeit τ von $I(t)$:

$$2.24 \quad \tau = (1 + q^2/(4p) - (G(q/\sqrt{4p})^{-1} 2\sqrt{p/q} - 1)^{-1})/p$$

$$\text{mit } G(x) = e^{x^2} \int_x^\infty e^{-y^2} dy$$

Für $q/\sqrt{4p} \ll 1$ folgt aus 2.24 mit der Näherungsformel:

$$G(x) = -x + \sqrt{\pi}/2 \quad \text{für } x \ll 1:$$

$$2.25 \quad \tau = (1 - \sqrt{\pi}q/(4\sqrt{p}))/p \quad \text{für } q/\sqrt{4p} \ll 1$$

Für $q/\sqrt{4p} \gg 1$ folgt hingegen mit der Näherungsformel:

$$G(x) = 1/(2x) - 1/(4x^3) + 3/(8x^5) - 15/(16x^7) \quad \text{für } x \gg 1:$$

$$2.26 \quad \tau = 6/q^2 \quad \text{für } q/\sqrt{4p} \gg 1$$

Vernachlässigt man in 2.20 den Ausdruck mit $\sqrt{t}$, dann verläuft $I(t)$ nach 2.22 wieder rein exponentiell mit der Abklingzeit τ_c :

$$2.27 \quad 1/\tau_c = A + L_0 + 4\pi DR_L c = 1/\tau_{c=0} + kc \quad \text{mit}$$

$$1/\tau_{c=0} = A + L_0 \quad \text{und} \quad k = 4\pi DR_L$$

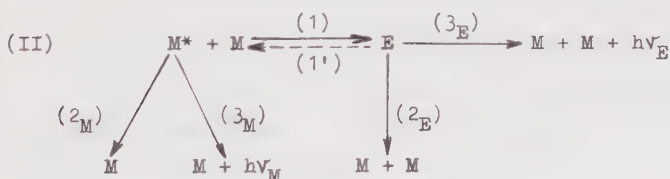
Umgeformt ergibt das die bekannte Stern-Volmer-Gleichung, die für Konzentrations- und Fremdlöschung experimentell gut bestä-

tigt wurde:

$$2.28 \quad \tau_c / \tau_{c=0} = 1 / (1 + k \tau_{c=0} c)$$

c) Abklingfunktion der Excimeren-Fluoreszenz

Als Löschmoleküle für die oben behandelte, diffusionsbestimmte Löschung können neben Fremdmolekülen die unangeregten Moleküle M selbst wirken. Sie desaktivieren M* z.B. durch Bildung von Dimeren, die im allgemeinen nicht fluoreszieren (: Konzentrationslöschung). In besonderen Fällen entstehen so aber Dimere, die nur im angeregten Zustand stabil sind und mitunter selbst fluoreszieren können. Solche Dimere, die nach dem Verlust ihrer Anregungsenergie wieder in zwei Monomere zerfallen, wurden erstmals 1937 von Kautsky⁵⁵ postuliert und werden nach Stevens⁵⁶ Excimere genannt. Förster et al⁵⁷ haben in Lösungen von Pyren und einiger Pyrenderivate die Bildung von Excimeren E beobachtet und nach folgendem Schema gedeutet:



- (1): Excimerenbildung, (1'): Dissoziation von E
 (2_{M,E}): innermolekulare Löschung von M, bzw. E
 (3_{M,E}): Fluoreszenz von M, bzw. von E
 $\nu_{M,E}$: Frequenz des Fluoreszenzlichtes von M, bzw. von E, wobei stets gilt: $\nu_M > \nu_E$

Wenn die Dissoziation (1') von E berücksichtigt werden muß, kann die Abklingfunktion der Fluoreszenz von M* nach Weller⁵⁴ ($W < 1$) berechnet werden. Ist die Dissoziation hingegen vernachlässigbar, was zumindest bei tiefen Temperaturen möglich ist und im weiteren immer angenommen wird, dann ergibt sich die Abklingfunktion $I(t)$ der Monomeren nach Gleichung 2.22, die in folgender Weise umgeformt wird:

$$2.29 \quad I(t) = I_0 \exp(-(1/\tau_M + ac)t - abc\sqrt{t}) \quad \text{für } t > 0, \text{ mit}$$

$$a = 4\pi DR_L, \quad b = 2R_L/\sqrt{\pi D}, \quad 1/\tau_M = A + L_O, \quad D = D_M + D_{M^*}$$

c: Konzentration der Monomeren M

$I(t)$ ist nach 2.4 proportional der Anzahl der zur Zeit t existierenden angeregten Monomeren M^* . Nach Smoluchowski⁵² ist die Anzahl der Monomeren, die im Zeitintervall t bis $t+dt$ an die Oberfläche der Kugel mit dem Radius R_L andiffundieren:

$$2.30 \quad M(t)dt = ac(1 + b/(2\sqrt{t}))dt \quad \text{für } t > 0$$

Dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß in demselben Zeitintervall ein Teilchen M an den Wirkungsbereich von M^* andiffundiert und dadurch ein Excimeres bildet, proportional zu $M(t)dt$. Die zwischen den Zeiten t und $t+dt$ erzeugte Anzahl von Excimeren ist dann nach 2.29 und 2.30:

$$2.31 \quad S_E(t)dt = \text{const.} I(t)M(t)dt$$

$$= \text{const.} \exp(-(1/\tau_M + ac)t - abc\sqrt{t}) ac(1 + b/(2\sqrt{t}))dt$$

Nach der Bildung der Excimeren klingt ihre Fluoreszenz auf Grund der Prozesse (2_E) und (3_E) nach 2.7 exponentiell mit der Abklingzeit τ_E ab. Für den Anteil $I_E(t, \sigma) d\sigma$ der Fluoreszenzstrahlungsleistung zur Zeit t , den die Excimeren beisteuern, die im Zeitintervall σ bis $\sigma+d\sigma$ gebildet worden sind, gilt:

$$2.32 \quad I_E(t, \sigma) d\sigma = \text{const.} \exp((\sigma - t)/\tau_E) S_E(\sigma) d\sigma \quad \text{für } t \geq \sigma$$

Die Abklingfunktion $I_E(t)$ der gesamten Excimerenfluoreszenz ergibt sich durch Summation der $I_E(t, \sigma) d\sigma$ für alle $0 < \sigma \leq t$:

$$2.33 \quad I_E(t) = \int_0^t I_E(t, \sigma) d\sigma = \text{Const.} \exp(-t/\tau_E) \times \\ \times \int_0^t (1 + b/(2\sqrt{\sigma})) \exp(-(1/\tau_M + ac - 1/\tau_E)\sigma - abc\sqrt{\sigma}) d\sigma$$

Die Integration von 2.33 ergibt für $n = ac + 1/\tau_M - 1/\tau_E \neq 0$:

$$2.34 \quad I_E(t) = \text{Const.} \exp(-t/\tau_E) - \exp(-(1/\tau_M + ac)t - abc\sqrt{t}) \\ + \sqrt{tn} \exp(-t/\tau_E + z^2) (F(\sqrt{nt} + z) - F(z))/2/n, \quad t > 0$$

mit $z = abc/(2\sqrt{n})$ und der Fehlerfunktion $F(z) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^z e^{-x^2} dx$

Für negatives n wird das Argument von $F(z)$ und $F(\sqrt{nt} + z)$ rein imaginär und damit auch der Funktionswert von F .

Für den Sonderfall $n = 0$ ergibt die Rechnung hingegen:

$$2.35 \quad I_E(t) = \text{Const.} ((1/abc + b/2)(1 - e^{-abc\sqrt{t}}) - \sqrt{t} e^{-abc\sqrt{t}}) \times \\ \times \exp(-t/\tau_E)/b \quad \text{für } t > 0$$

Die Ableitung von 2.34 und 2.35 gilt nicht für kleine Zeiten t , da hier $M(t)dt$ nach 2.30 aus der Smoluchowski'schen Theorie über alle Grenzen wächst.

In Abb.1 sind für positives ($c = 5 \cdot 10^{-2}$ m/l), verschwindendes ($c = 1,72 \cdot 10^{-2}$ m/l) und für negatives n ($c = 10^{-2}$ m/l) die nach 2.34 und 2.35 berechneten Abklingfunktionen $I_E(t)$ dargestellt. Dazu wurden folgende Werte gewählt:

$$a = 1,39 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}, \quad b = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{1/2},$$

$$\tau_E = 55 \text{ nsec}, \quad \tau_M = 260 \text{ nsec}.$$

Gestrichelt ist jeweils die Abklingfunktion $I(t)$ der Monomerenfluoreszenz nach 2.29 miteingezeichnet. Alle Funktionen sind auf den gleichen Maximalwert normiert.

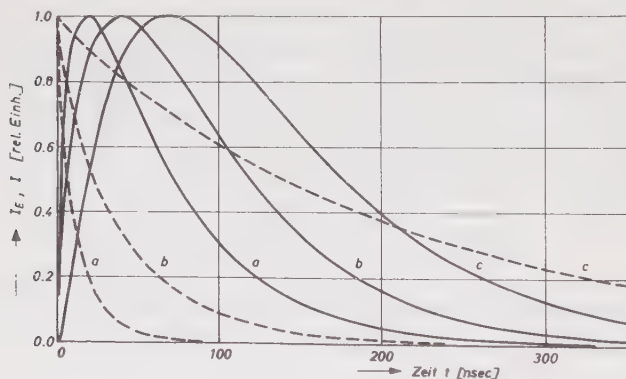


Abb.1: Abklingfunktionen der Excimeren $I_E(t)$ und der Monomeren $I(t)$ (gestrichelt) nach 2.29, 2.34 und 2.35
 $a = 1,39 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$, $b = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{1/2}$
 $\tau_E = 55 \text{ nsec}$, $\tau_M = 260 \text{ nsec}$
 a) $c = 5 \cdot 10^{-2}$ m/l ($n > 0$), b) $c = 1,72 \cdot 10^{-2}$ m/l ($n = 0$),
 c) $c = 1 \cdot 10^{-2}$ m/l ($n < 0$).

Aus den Kurven der Abb.1 ist deutlich zu erkennen, daß die Excimerenfluoreszenz erst während des Abklingens der Monomerenfluoreszenz angeregt wird. Die Verzögerung der maximalen Strahlungsleistung der Excimerenfluoreszenz wächst dabei mit sinkender Konzentration c . Im Teil VIII werden diese Funktionen mit dem experimentellen Befund verglichen.

Die in diesem Teil berechneten Abklingfunktionen $I(t)$ beziehen sich auf die gesamte, nach allen Richtungen emittierte Fluoreszenzstrahlungsleistung. Es kann dabei abgesehen werden von der im einzelnen Fall vorliegenden Richtcharakteristik der Fluoreszenzstrahlung und der zeitlichen Änderung der Orientierung der fluoreszierenden Moleküle. Bei den üblichen Meßanordnungen wird immer nur der in einen beschränkten Raumwinkel emittierte Teil der gesamten Strahlungsleistung gemessen. Die so ermittelten Abklingfunktionen $I'(t)$ weichen im allgemeinen je nach den vorliegenden Depolarisationsvorgängen (z.B. Brownsche Rotationsbewegung, Energieübertragung auf Nachbarmoleküle, depolarisierende Stöße) und der Beobachtungsgeometrie von $I(t)$ ab.

Für linear polarisiertes Anregungslicht hat Jablonski⁵⁸ mit der Perrin'schen⁵⁹ Theorie der Polarisation des Fluoreszenzlichtes $I'(t)$ berechnet. Diese Theorie wurde von Szymanowski⁶⁰, Kessel⁶¹ und Bauer⁶² durch Messung der mittleren Abklingzeit von $I'(t)$ bestätigt.

III. Apparatur zur Messung von Abklingfunktionen

Abb.2 zeigt das Blockschaltbild der Apparatur:

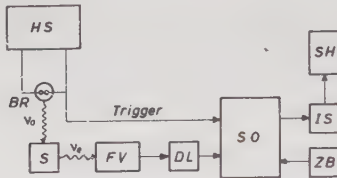


Abb.2: Blockschaltbild der Apparatur

HS: Spannungsversorgung (Knott, NSHV-3,5 BN)

BR: Blitzröhre

S: Substanz

FV: Fotovervielfacher (Valvo GmbH, 56 AVP, bzw. XP 1020)

DL: 120 nsec-Verzögerungskabel (Hewlett-Packard, AC-16V)

SO: Sampling-Oszillograph (Hewlett-Packard, 185 A, 188 A)

IS: Integrierstufe

ZB: Zeitbasisgerät

SH: Schreiber (Rohde-Schwarz, Enograph G)

ν_a (ν_e): Frequenz des Anregungs-(Fluoreszenz-)lichtes

Die vom Hochspannungsgerät HS versorgte Blitzröhre BR erzeugt die Lichtblitze, die die Fluoreszenz der Substanz S anregen. Die daraufhin emittierten Fluoreszenzlichtsignale werden von dem Fotovervielfacher FV empfangen und über ein 120 nsec-Verzögerungskabel DL auf dem Sampling-Oszillographen SO sichtbar gemacht. Das gleichzeitig mit dem Lichtblitz in BR entstehende elektrische Signal synchronisiert den Oszillographen. Die Vertikalablenkspannung des Oszillographen wird über die Integrierstufe IS von dem Schreiber SH aufgezeichnet. Das Zeitbasisgerät ZB erzeugt die Horizontalablenkspannung für den Oszillographen.

Optisches System

In Abb.3a ist das optische System der Meßanordnung schematisch und in Abb.3b photographisch widergegeben:

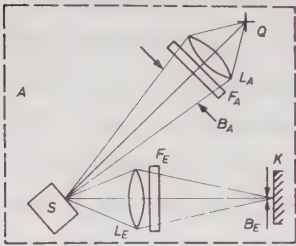


Abb.3a: Optisches System
schematisch



Abb.3b: Optisches System
photographisch

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Q: Lichtquelle | L_A, L_E : Quarzkonvexlinsen |
| S: Substanz | B_A, B_E : Irisblenden |
| A: Abschirmkasten | F_A, F_E : optische Filter |
| K: Katode des Fotovervielfachers | |

Der Leuchtfleck Q der Blitzröhre wird von der Quarzkonvexlinse L_A ($f=30$ mm, $\varnothing=30$ mm) im Abbildungsverhältnis 1:5 auf die Substanz S abgebildet. Die Linsenöffnung von L_A nutzt den durch die Geometrie der Blitzröhre beschränkten Raumwinkel der Lichtstrahlung fast vollständig aus. Mit der Irisblende B_A kann die Anregungsstrahlungsstärke abgeschwächt werden. Das Bild von Q in S wird von der Quarzkonvexlinse L_E ($f=25$ mm, $\varnothing=30$ mm) im Abbildungsverhältnis 1:2 auf die Mitte der Fotokatode K des Fotovervielfachers abgebildet. Direkt vor K ist eine weitere Irisblende B_E angebracht. Auf eine punktförmige Beleuchtung von K wurde Wert gelegt, um die Fokussierungsmöglichkeiten des elektronenoptischen Ein-

gangssystems des Fotovervielfachers voll ausnutzen zu können. Dadurch werden Laufzeitdifferenzen der Photoelektronen zwischen der Katode und der 1. Dynode⁶³, sowie das von der Fotokatode verursachte Dunkelstromrauschen erniedrigt. Der Winkel zwischen Beobachtungs- und Anregungsrichtung beträgt 45° , wobei S senkrecht zur Anregungsrichtung steht. Diese Geometrie der Anordnung soll das Anregungslicht (z.B. Streulicht oder an der Küvette S reflektiertes Licht) und nach Möglichkeit auch das durch Reabsorption sekundär emittierte Fluoreszenzlicht von der Beobachtung ausschließen, dabei aber die Gesamtstrahlungsleistung der Anregung und der Fluoreszenz optimal ausnutzen. Die optischen Filter F_A und F_E trennen spektral das Anregungs- vom Fluoreszenzlicht. Der gesamte Strahlengang einschließlich K wird durch einen lichtdichten Kasten A vom Tageslicht abgeschirmt.

Lichtquelle

Die hier verwendete Blitzlicht-Röhre wurde zum Teil bereits von Kerns et al⁶⁴ beschrieben. In ihr entsteht zwischen zwei quecksilberbenetzten Kontakten kurzzeitig ein Lichtblitz.

Abb.4 stellt den mechanischen und elektrischen Aufbau der Blitzröhre dar: Ihr Kernstück ist eine gläserne Relaiskapsel (HGX 1003 oder HGSX 5002, C. P. Clare & Co., Chicago), die mit Wasserstoff bis zu einem Druck von etwa 10 Atm gefüllt ist und etwas Quecksilber enthält. Durch geeignete Formgebung (Kapillaren auf K_1) und Materialauswahl (Nickel-Eisen-Legierung) der beiden Kontakte K_1 und K_2 wird eine vollstän-

dige Benetzung ihrer Berührungsflächen A und B erreicht, was im wesentlichen folgende Vorteile hat:

1. Hohe Korrosionsbeständigkeit der Kontakte (Nach über 10^7 Schaltvorgängen konnten noch keine Veränderungen festgestellt werden.)
2. Geringer Übergangswiderstand erlaubt die Schaltung hoher Stromstärken.
3. Quecksilberbrücke zwischen A und B vermeidet Prellkontakte.
4. Homogene, glatte Oberfläche von A und B zusammen mit dem großen Gasdruck ergeben hohe elektrische Durchbruchfeldstärken, was kurze Entladungszeiten ermöglicht⁶⁵.

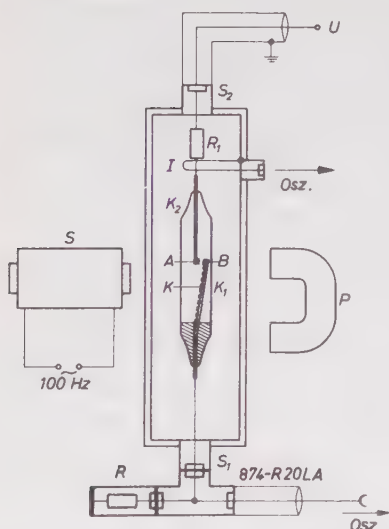


Abb.4: Aufbau der Blitzröhre

K_1, K_2 : Kontakte
 A, B: Berührungsflächen
 K: Kapillaren
 S: Magnetspule
 P: Permanentmagnet
 I: Induktionsschleife
 S_1 : Koaxialverbindung (874-PL 58 A)
 S_2 : Hochspannungsverbindung (Lemo)
 874-R20LA: Koaxialkabel
 R: Koaxialabschlußwiderstand (874-W50, 50Ω)
 U: Blitzspannung, $R_1=1\text{ G}\Omega$

An die Kontakte K_1, K_2 wird über den Widerstand $R_1=1\text{ G}\Omega$

die Spannung U gelegt. U ist zwischen 500 und 3500 V einstellbar und wird mit einem Pol geerdet. Im weiteren wird jeweils an K_2 die negative Hochspannung angelegt.

Nähert sich K_1 dem feststehenden Kontakt K_2 , so entlädt sich bei einer kritischen elektrischen Feldstärke die Kapazität C . C ist die Kapazität von K_2 gegen Erde und beträgt bei geöffnetem Kontakt 3 pF. Nach der Trennung von K_1 und K_2 lädt sich C über R_1 mit der Zeitkonstanten $3\text{pF} \cdot 1\text{G}\Omega = 3 \text{ msec}$ wieder auf.

Die Kontaktzunge K_1 wird auf zwei verschiedene Arten bewegt:

1. Magnetische Antriebsweise: Die Magnetspule S (2000 Windungen Kupfer-Lack-Draht, $\varnothing = 0,2 \text{ mm}$, Eisenblech-Kern, Induktivität = $0,8 \text{ H}$) schließt 100-mal pro Sekunde das Relais. Die Stromversorgung von S geschieht durch Zweiweg-Gleichrichtung der 50 Hz-Netzspannung. Der Oberwellenanteil von 100 Hz der so erhaltenen Spannung wird über ein 100 Hz-Siebglied der Spule zugeführt.
2. Elektrostatische Antriebsweise: Die Kontaktzunge K_1 der kleinen Relaiskapsel HGSX 5002 hat eine so geringe Rückstellkraft, daß sie bei Blitzspannungen über 1,5 kV bereits von der elektrostatischen Anziehungskraft allein gegen K_2 gezogen wird. Nach dem Funkenüberschlag kehrt K_1 in seine Ruhelage zurück, um dann während des Aufladens der Kapazität C wieder von K_2 angezogen zu werden. Ein gleichmäßiges Oszillieren wird nur in der untersten Eigenfrequenz der Kontaktzunge erreicht. Diese Frequenz beträgt etwa 160 Hz.

Bei beiden Betriebsweisen muß die Rückstellkraft der Kontaktzunge durch den Permanentmagneten P geregelt werden. Besonders die elektrostatische Antriebsweise erfordert eine sorgfältige Justierung von P zur Stabilisierung der Oszillation. Die Unterschiede beider Betriebsweisen bezüglich der Intensität und Dauer der Lichtblitze werden im Teil IV diskutiert.

Die Relaiskapsel wurde mit ihren Zuleitungen in eine Messingröhre (Länge = 17,5 cm, Innendurchmesser = 18 mm) axial-symmetrisch montiert. Die Kontakte K_1 , K_2 bilden so den inneren und das Messingrohr den äußeren Leiter eines Koaxialleiters. Das Rohr ist am oberen Ende mit einer Hochspannungsverbindung S_2 und am unteren Ende mit einer Koaxialverbindung S_1 versehen. Durch eine Bohrung ($\varnothing = 8$ mm) tritt das vom Entladungsfunken emittierte Licht aus der Röhre heraus.

Der Entladungsimpuls von C soll durch den 50 Ω -Koaxialabschlußwiderstand R möglichst reflexionsfrei gedämpft werden, da das reflektierte elektrische Signal weitere Funkenüberschläge verursachen kann und damit die Gesamtdauer des Lichtblitzes verlängert. Dieser HF-Impuls mit dem zeitlichen Verlauf der Stromstärke $i(t)$ synchronisiert den Oszillographen über eine galvanische oder eine induktive Kopplung. Bei der galvanischen Kopplung wird K_1 durch ein T-Glied mit dem Triggereingang des Oszillographen verbunden. Der Spannungsabfall $U(t)$ über den Widerstand R wirkt hier als Triggersignal. Bei der induktiven Kopplung wird eine Induktionsschleife I um die Zuleitung von K_2 gelegt und an einem Ende mit dem Triggereingang verbunden. Die an den Schleifenenden

induzierte Spannung ist proportional $di(t)/dt$. Je nach der Größe der Blitzentladungsspannung muß das Triggersignal noch von einem Abschwächer (VHF Attenuator, Hewlett-Packard, 355 B) gedämpft werden.

Abb.5a zeigt den Spannungsverlauf des Triggersignals bei galvanischer und Abb.5b bei induktiver Kopplung.

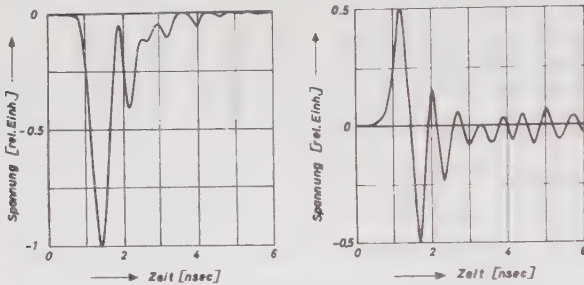


Abb.5: Spannungsverlauf des Triggersignals

a) galvanische Kopplung

b) induktive Kopplung

Beide Signale der Abb.5 (Frequenz: 1,5 GHz) werden vom Abschwächer mit seiner oberen Grenzfrequenz von 500 MHz verformt. $U(t)$ und $di(t)/dt$ enthalten wahrscheinlich noch Komponenten höherer Frequenzen als die Signale von Abb.5 wegen der beschränkten Übertragungsbandbreite erkennen lassen. Der zeitliche Jitter zwischen dem Triggersignal und dem Lichtblitz liegt unter 0,1 nsec.

Fotovervielfacher

Zwei verschiedene Fotovervielfacher mit S 11-Katode, hoher Stromverstärkung und geringen Laufzeitdifferenzen wurden verwendet:

1.) 56 AVP, 14-stufig

2.) XP 1020, 12-stufig

Nach Pietri⁶⁶ erzeugt ein kurzer Lichtblitz bei punktförmiger Beleuchtung der Katode des 56 AVP einen Anodenstromimpuls von 2 nsec Halbwertsdauer und 1 nsec Anstiegszeit, während nach Herstellerdaten beim XP 1020 die Halbwertsdauer 4 nsec und die Anstiegszeit 2 nsec betragen. Die Laufzeitdifferenz bei punktförmiger Beleuchtung der Mitte, bzw. der Randzone der Katode beider Fotovervielfacher ist geringer als 0,5 nsec. Abb.6 zeigt die Spannungsversorgung und das Ausgangssystem des XP 1020.

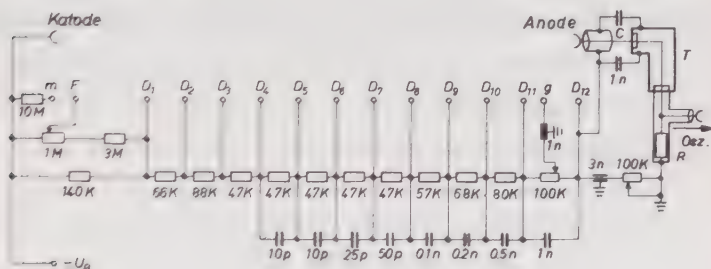


Abb.6: Verschaltung des XP 1020

- | | |
|--|------------------------|
| F: Fokussierelektrode | g: Schirmgitter |
| m: Abschirmelektrode | U_B : Gesamtspannung |
| T: 50-93Ω Anpassungsglied (Tektronix 011-058) | |
| D_1 : 1-te Dynode, C=1 nF: Entkopplungskondensatoren | |
| R: 50Ω-Koaxialablußwiderstand (874-W50) | |

Die Anode ist mit einem Wellenwiderstand von 100Ω coaxial aus dem XP 1020 herausgeführt. Das Glied T soll den Ausgang des Fotovervielfachers möglichst reflexionsfrei an den 50Ω-Eingang des Oszillographen anpassen. Gleichstrommäßig ist der Außenleiter zwischen Fotovervielfacher und Oszillograph durch die konzentrisch angebrachten Kondensatoren C entkop-

pelt. Als Arbeitswiderstand wirkt der 50Ω -Koaxialabschlußwiderstand R des Koaxialkabels 874-A2.

Die Versorgungsspannung U_B wird einem hochstabilisierten Netzgerät (Knott, NSHV-3,5 BN 649) entnommen. Bei der Spannung $U_B=2,5$ kV fließt ein Querstrom von 3 mA. Die letzten 9 Dynoden sind kapazitiv überbrückt, um im Impulsbetrieb auch bei hohen Anodenstromstärken Raumladungseffekte zu vermeiden.

Der Spannungsteiler wurde sehr kompakt mit kurzen Zuleitungsdrähten verschaltet, um möglichst geringe Streukapazitäten und Leitungsinduktivitäten zu erhalten. Ein Tangentiallüfter kühlt den Spannungsteiler. Ein Mu-Metall-Zylinder und eine Eisenhülse schirmen den Fotovervielfacher magnetisch und elektrostatisch ab.

Der Fotovervielfacher empfängt direkt den Lichtblitz, wenn in der Meßanordnung (s. Abb. 3) die Substanz durch einen Streukörper aus Magnesiumoxid ersetzt wird. Mit dieser Anordnung werden die folgenden Untersuchungen des Fotovervielfachers durchgeführt.

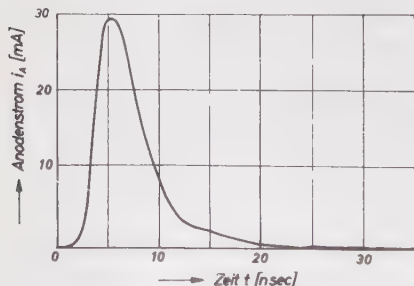


Abb. 7: vom Lichtblitz der Blitzröhre erzeugter Anodenstromimpuls $i_A(t)$ des XP 1020

Abb. 7 zeigt den vom reinen Lichtblitz erzeugten Anodenstromimpuls $i_A(t)$ des XP 1020. Das unter gleichen Bedingungen

gemessene Signal des 56 AVP hat in seinem Ausläufer einen leicht oszillierenden Verlauf. Diese Verzeichnung des Signals ist wahrscheinlich auf die Streukapazität der Anode und die Induktivität des Ausgangssystems zurückzuführen und konnte mit den verwendeten Schaltelementen nicht behoben werden. Deshalb wird bei den meisten der folgenden Messungen der XP 1020 vorgezogen.

Für drei verschiedene Spannungen U_B wurde die maximale Amplitude des Anodenstromimpulses i_{Amax} des XP 1020 bei der festen Blitzspannung $U=1,5$ kV gemessen und in Abb.8 in Abhängigkeit von der einfallenden Strahlungsleistung aufgetragen. Die Strahlungsleistung des Lichtblitzes wurde dabei mit Neutralfiltern (Schott NG4) um feste Beträge abgeschwächt.

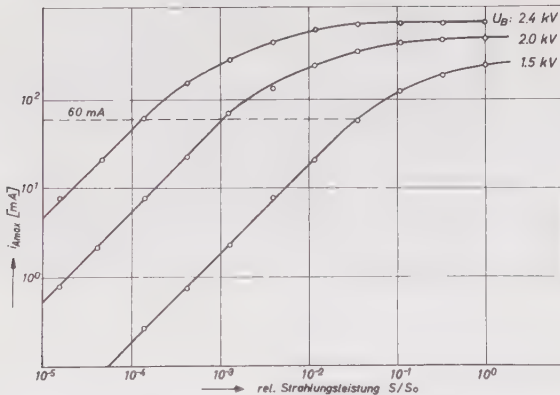


Abb.8: maximaler Anodenstrom i_{Amax} des XP 1020 in Abhängigkeit von der Strahlungsleistung des Lichtblitzes

Der lineare Anstieg der Kurven von 45° im doppeltlogarithmischen Maßstab der Abb.8 zeigt, daß bis zu einem bestimmten

maximalen Anodenstrom $i_{Amaxgrenz}$ die Linearität zwischen Anodenstrom und eingestrahelter Strahlungsleistung $S(t)$ gewahrt bleibt. Es gilt also:

$$3.1 \quad i_A(t) = \text{const.} S(t) \quad \text{für } i_A(t) < i_{Amaxgrenz}$$

$i_{Amaxgrenz}$ beträgt übereinstimmend für die drei verschiedenen Spannungen U_B (60 ± 5) mA und ändert sich auch nicht, wenn der Querstrom des Spannungsteilers auf das 4-fache erhöht wird. Für den 56 AVP ergeben sich ganz ähnliche Kurven, wobei aber der Proportionalitätsbereich mit wachsendem U_B beträchtlich zunimmt. Hier konnten folgende Werte für $i_{Amaxgrenz}$ gemessen werden:

$U_B = 1500 \text{ V:}$	$i_{Amaxgrenz} = 30 \text{ mA}$
$U_B = 2000 \text{ V:}$	" = 80 mA
$U_B = 2500 \text{ V:}$	" = 170 mA

Außerhalb des Proportionalitätsbereiches erhöht sich bei beiden Fotovervielfachern die Halbwertsdauer der Anodenstromimpulse. Bei allen folgenden Messungen ist die Strahlungsleistung $S(t)$ immer so gering, daß i_{Amax} nicht den Wert von $i_{Amaxgrenz}$ übersteigt und damit die Gleichung 3.1 stets erfüllt ist.

Samplingoszillograph

Der Samplingoszillograph (Hewlett-Packard, 185 A, Einschub 188 A) hat eine Anstiegszeit von weniger als 0,1 nsec. Das Samplingverfahren transformiert in folgender Weise ein hochfrequentes (bis 4 GHz), repetierendes Meßsignal in ein nie-

derfrequentes:

Der Triggerimpuls öffnet eine Torschaltung, die für etwa 0,1 nsec den Eingang des Vorverstärkers für das Meßsignal freigibt. Dadurch wird ein Ausschnitt von 0,1 nsec aus dem Meßsignal herausgegriffen und auf der Oszillographen-Röhre als einzelner Meßpunkt (Sample) gezeigt. Bei der Wiederkehr des Meßsignals wird das Tor zu einem Moment geöffnet, der um die Zeit Δt^* gegen den des vorhergehenden Zyklus verschoben ist. Auf dem Sichtschirm erscheint jetzt also ein neuer Meßpunkt, der dem vorigen benachbart ist.

Für den Zeitmaßstab M (nsec/cm) auf dem Sichtschirm gilt:

$$3.2 \quad M = \Delta t^* f / v \quad (\text{nsec/cm})$$

v : Horizontalgeschwindigkeit des Elektronenstrahls (cm/sec)

f : Wiederholfrequenz des Meßsignals (sec^{-1})

Δt^* : zeitlicher Abstand benachbarter Samples (nsec)

Die Meßzeit t des Oszillographen ergibt sich aus der ursprünglichen Signalzeit t^* durch Streckung um den Faktor A :

$$3.3 \quad t = A t^* = t^* / (M v)$$

A : Streckungsfaktor t^* : Signalzeit

t : Meßzeit des Oszillographen

Ein typisches Anwendungsbeispiel ($v=10^{-2}$ cm/sec, $M=4$ nsec/cm) ergibt nach 3.3: $A = 2,5 \cdot 10^{10}$

Zeitbasisgerät

Das Zeitbasisgerät erzeugt eine linear mit der Zeit ansteigende Spannung und versorgt damit extern den Oszillographen mit der Horizontalablenkspannung. Abb.9 zeigt die Schaltung des Gerätes.

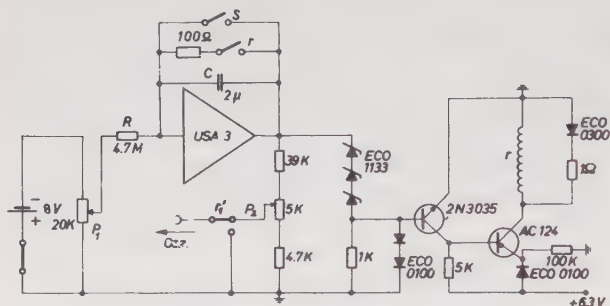


Abb.9: Schaltbild des Zeitbasisgerätes

r, r': Siemens-Kammrelais (Tris 154 c) in Ruhestellung

Für die Ausgangsspannung $E_o(t)$ des Gleichstromverstärkers USA 3 gilt:

$$3.4 \quad E_o(t) = -(1/(RC)) \int_0^t E_i(t) dt$$

$E_i(t)$: Eingangsspannung des USA 3

und somit bei konstanter Eingangsspannung $E_i(t)=E_i$:

$$3.5 \quad E_o(t) = -(1/(RC)) E_i t$$

Beim Erreichen der Spannung $E_{o\max} = E_o(T)$ nach der Zeit T wird der Kondensator C vom Relais r entladen und damit die

Integration beendet. Für die Integrationszeit T gilt:

$$3.6 \quad T = -RCE_{\text{omax}}/E_i$$

Mit dem 10-gängigen Potentiometer P_1 kann nach 3.6 durch Änderung von E_i die Zeit T von 100 bis 10 000 sec stufenlos gewählt werden. Das Potentiometer P_2 wird so eingestellt, daß die hier abgegriffene Spannung zur Zeit T den Elektronenstrahl gerade vollständig über den Sichtschirm auslenkt. Der Schalter S kann zu beliebigen Zeiten die Integration unterbrechen, bzw. neu starten. Die Wirkungsweise des Relais r_1 ergibt sich aus der Beschreibung der Integrierstufe.

Integrierstufe, Nullsprung-Verfahren

Das Schaltbild der Integrierstufe ist in Abb.10 dargestellt.

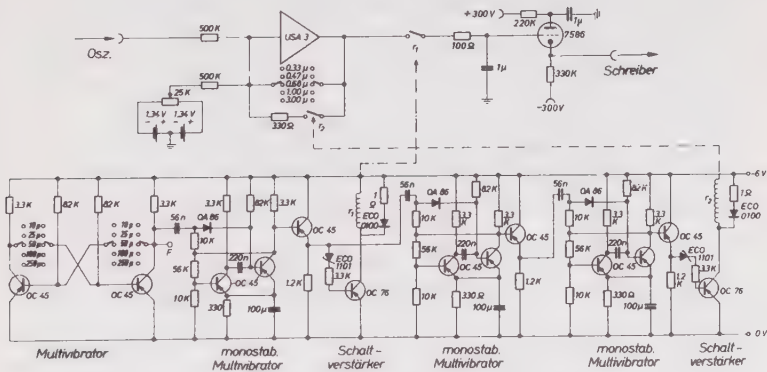


Abb.10: Schaltbild der Integrierstufe

r_1, r_2 : Siemens-Kammrelais (Tris 154c) in Ruhestellung
 F : Anzapfung für die Nullsprung-Schaltung (s.Abb.11)

Der als Integrator geschaltete Gleichstromverstärker USA 3 integriert über die Vertikalablenkspannung $E_i(t)$ des Oszillographen (s.3.4). Die Integration ist nach der Zeit ΔT beendet, wenn das Relais r_2 die Rückkopplungskapazität des Verstärkers entlädt. Kurz bevor r_2 schließt, hat bereits das Relais r_1 den Verstärkerausgang für etwa 10 msec mit dem Kondensator C verbunden, der dadurch auf die Ausgangsspannung des Verstärkers aufgeladen wird. Diese Spannung wird über einen Katodenfolger an den Schreiber gegeben. Während des Zeitintervalls ΔT ändert sich die Spannung über den Kondensator wegen seiner vernachlässigbaren Belastung nicht. Jeweils nach der Zeit ΔT verbindet r_1 wieder C kurzzeitig mit dem Verstärker, so daß sich immer erst dann die Auslenkung des Schreibers sprunghaft ändern kann.

Das Schalten der Relais und die Verzögerung von r_2 gegen r_1 werden von Multivibratoren gesteuert. Die Integrierzeit ΔT kann dabei in 5 festen Stufen (0,5; 1; 2; 4; 8 sec) eingestellt werden.

Überschreitet die Meßzeit einer Abklingkurve etwa 20 Minuten, dann wird das Ergebnis durch Nullpunktsdriften des Oszillographen beeinträchtigt. Dieser Nachteil bei hohen Integrationszeiten kann weitgehend behoben werden, wenn während der Meßzeit mehrmals die Nulllinie des Signals vom Schreiber mitaufgezeichnet wird. Zu diesem Zweck wird durch das Relais r'_1 (s.Abb.9) in regelmäßigen Abständen das Zeitbasisgerät vom Oszillographen getrennt und dessen Horizontalablenkspannung kurzgeschlossen. Dadurch zeichnet der Schreiber jeweils wieder den Beginn der Abklingkurve auf. Nach dem Ablauf einer

Integrationszeit ΔT wird das Zeitbasisgerät erneut angeschlossen und damit die Abklingkurve weitergemessen. Dieser Zyklus wiederholt sich nach einer fest einstellbaren Anzahl von weiteren Integrationszeiten. Die elektronische Schaltung für dieses Nullsprung-Verfahren ist in Abb.11 widergegeben.

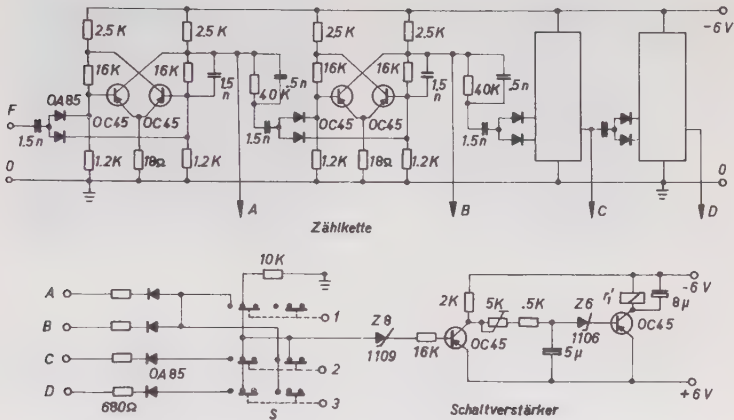


Abb.11: Schaltung für das Nullsprung-Verfahren

(dankenswerterweise von Herrn Dipl.-Ing.

J. Pfau entworfen)

F: Anzapfung der Integrierstufe (s.Abb.10)

r_1 : Siemens-Kammrelais (Tris 154c), (s.Abb.9)

Eine aus 4 Multivibratoren bestehende binäre Zählkette zählt fortlaufend die Integrationszeiten. Je nach Stellung des Auswahlschalters S wird nach 2, 4, 8 oder 16 Integrationszeiten das Relais r_1 über einen Schaltverstärker betrieben und trennt dann während einer Integrationszeit das Zeitbasisgerät vom Oszillographen (s.Abb.9).

Die Integrierstufe mit der Schaltung für das Nullsprung-Verfahren und dem Zeitbasisgerät mit der Spannungsversorgung sind in einem kompakten Gerät zusammengefaßt. Dabei wurden zum Teil gedruckte Schaltungen verwendet.

Die Ausgangsspannung der Integrierstufe ist proportional dem während ΔT gebildeten zeitlichen Mittelwert von $E_1(t)$. Der Proportionalitätsfaktor kann durch Änderung der Rückkopplungskapazität des Integrators (s.3.4) in 5 festen Stufen geeignet gewählt werden.

Im Zeitintervall ΔT nimmt $E_1(t)$ n , im allgemeinen verschiedene Werte an, die den in dieser Zeit aus dem Meßsignal herausgegriffenen Samples entsprechen:

$$3.7 \quad n = \Delta T f \quad \text{mit}$$

n : Anzahl der während ΔT gemessenen Samples

f : Wiederholfrequenz des Meßsignals

ΔT : Integrationszeit

Bei hinreichend kleinem ΔT werden alle n Samples annähernd an derselben Stelle des Meßsignals herausgegriffen und unterscheiden sich nur durch das überlagerte Rauschen. Für rein statistisches Rauschen wird durch die Mittelwertbildung über n Messungen das Signal-Rausch-Verhältnis V um den Faktor $F_V = n^{1/2}$ vergrößert.

Abb.12 demonstriert die Wirkungsweise der Integrierstufe und des Nullsprung-Verfahrens: Abb.12a zeigt als Schirmbild des Oszillographen ein stark verrauschtes Meßsignal, das den zeitlichen Verlauf des Anregungsblitzes wiedergibt. Das Rauschen wird dabei im wesentlichen durch den Schroteffekt im

Fotovervielfacher ($U_B = 2,4 \text{ kV}$) erzeugt. Dasselbe Meßsignal wird über die Integrierstufe vom Schreiber aufgenommen und in den Abb.12b,c,d dargestellt.

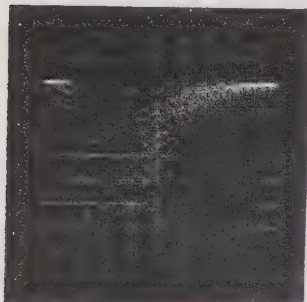


Abb.12a

Abb.12c

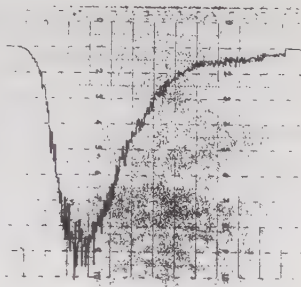


Abb.12b

Abb.12d

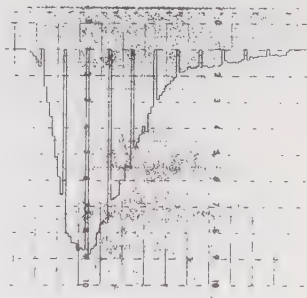
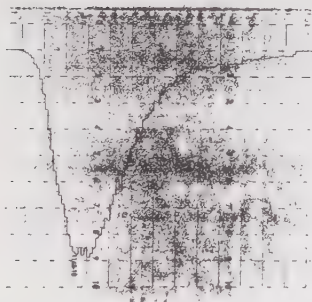


Abb.12: Wirkungsweise der Integrierstufe und des Nullsprung-Verfahrens

- a: Schirmbild des Oszillographen (1 Horizontalabschnitt = 2 nsec, 1 Vertikalabschnitt = 100 mV)
- b: Schreiberaufzeichnung für $\Delta T = 1 \text{ sec}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $F_V = 10$
- c: Schreiberaufzeichnung für $\Delta T = 4 \text{ sec}$, $f = 100 \text{ Hz}$, $F_V = 20$
- d: Kurve von Abb.12c im Nullsprung-Verfahren aufgenommen

In Abb.12b, bzw. Abb.12c ist $\Delta T=1$ sec, bzw. $\Delta T=4$ sec. Der Faktor $F_V = (\Delta T f)^{1/2}$ mit $f=100$ Hz hat also den Wert 10, bzw. 20, was den Verhältnissen bei vielen praktischen Messungen entspricht. Abb.12d wurde unter denselben Bedingungen wie Abb.12c jedoch im Nullsprung-Verfahren aufgenommen.

Die stufenweise Aufzeichnung eines gemittelten Meßsignals wie in den Abb.12b-d eignet sich besonders für die digitale Behandlung statistischer Vorgänge. So wurde als Beispiel die Abhängigkeit des Signal-Rausch-Verhältnisses V vom Mittelwert der Signalthöhe $\overline{i_{Amax}}$ gemessen.

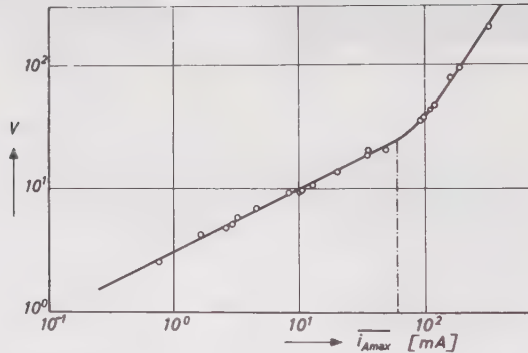


Abb.13: Signal-Rausch-Verhältnis V in Abhängigkeit vom Mittelwert $\overline{i_{Amax}}$ der Signalthöhe

Bei konstanten Betriebsbedingungen des Fotovervielfachers ($U_B = 2,4$ kV) und des Integrators ($\Delta T=1$ sec) zeichnet der Schreiber für verschiedene Bestrahlungsstärken jeweils den Maximalwert i_{Amax} des Anregungsblitzes auf. Aus je 100 Einzelmessungen von i_{Amax} berechnet die digitale Rechenmaschine den Mittelwert $\overline{i_{Amax}}$ und das Signal-Rausch-Verhältnis V

nach der Definition:

$$3.8 \quad V = \overline{i_{Amax}} / \left(\int_0^T (\overline{i_{Amax}} - \overline{i_{Amax}})^2 dt \right)^{1/2}$$

Abb.13 zeigt in doppeltlogarithmischem Maßstab V als Funktion von $\overline{i_{Amax}}$. Für $\overline{i_{Amax}} < 60 \text{ mA}$ verläuft V geradlinig mit der Steigung 1/2. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist also in diesem Bereich proportional $(\overline{i_{Amax}})^{1/2}$, was gerade der Schottky'schen Formel des Schroteffektes entspricht. Der Wert $\overline{i_{Amax}} = 60 \text{ mA}$ stimmt überein mit dem in Abb.8 ermittelten Wert für i_{Agrenz} . Für $\overline{i_{Amax}} > 60 \text{ mA}$ wird der Fotovervielfacher also nicht mehr in seinem Proportionalitätsbereich betrieben. Die nun auftretenden Raumladungen vermindern das vor allem an der Fotokathode erzeugte Schrotrauschen, wodurch V erhöht wird. Dieses Verhalten ist in Abb.13 zu erkennen, wo für $\overline{i_{Amax}} > 60 \text{ mA}$ das Verhältnis V wesentlich stärker mit $\overline{i_{Amax}}$ anwächst als im Linearitätsgebiet.

IV. Untersuchungen des Lichtimpulses der Blitzröhre

Bei den folgenden Messungen wird der Anregungslichtblitz von einem Magnesiumoxid-Schirm direkt auf den Fotovervielfacher gestreut. Der so erzeugte Anodenstromimpuls $i_A(t)$ des Fotovervielfachers wird im wesentlichen von drei Faktoren beeinflusst:

1. Betriebsweise des Fotovervielfachers
2. Betriebsweise der Blitzröhre
3. spektrale Vorzerlegung des Lichtimpulses.

Zu 1.: Für zwei verschiedene Blitzspannungen U wurden die Halbwertszeiten $t_{50\%}$ von $i_A(t)$ im Linearitätsgebiet des 56 AVP in Abhängigkeit von der Versorgungsspannung U_B gemessen und in Abb.14 dargestellt. In beiden Kurven der Abb.14 nimmt $t_{50\%}$ mit wachsendem U_B ab, was wahrscheinlich durch die Verkleinerung der Laufzeitschwankungen im Fotovervielfacher verursacht wird.

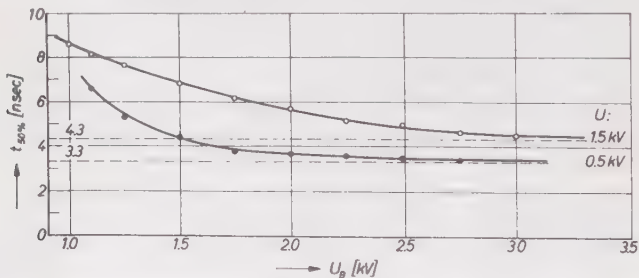


Abb.14: Halbwertsdauer $t_{50\%}$ des Anodenstromimpulses $i_A(t)$ in Abhängigkeit von der Betriebsspannung des Fotovervielfachers U_B (U : Blitzentladungsspannung)

Die Kurven münden schließlich in eine Horizontale ein. Die

Ordinatenabschnitte dieser Horizontalen geben näherungsweise die Halbwertszeiten der Strahlungsleistung des Anregungslichtblitzes an, denn bei den hohen Versorgungsspannungen U_B wird der Einfluß der Laufzeitschwankungen weitgehend eliminiert. Die Linearitätsbedingung 3.1 gilt also nur für große U_B .

Die Anstiegszeit von 10% bis 90% des Maximums von $i_A(t)$ bleibt für alle $U_B > 1,5$ kV im Linearitätsgebiet des Fotovervielfachers konstant 2,5 nsec. Im Raumladungsgebiet nehmen hingegen die Anstiegszeit und die Halbwertszeit stark zu

Zu 2.: Die Strahlungsleistung $S_A(t)$ des Anregungsblitzes verläuft bei beiden Betriebsweisen der Blitzröhre gleich. Die Abfallflanke von $S_A(t)$ besteht aus zwei annähernd exponentiell abklingenden Komponenten. Die kurzlebige Komponente ist mit etwa 90% an der Gesamtstrahlungsleistung beteiligt. Sie hat bei magnetischer Betriebsweise der Blitzröhre eine Abklingzeit von 2,4 nsec und bei elektrostatischer Betriebsweise eine Abklingzeit von 2,7 nsec. Die langlebige Komponente hat bei beiden Antriebsarten eine Abklingzeit von etwa 5,7 nsec. Sie entspricht dem bei den meisten Funkenentladungen beobachteten Nachleuchten⁶⁷.

Die maximale Strahlungsleistung stimmt bei den verschiedenen Betriebsweisen innerhalb von 10% überein. Bei elektrostatischem Antrieb treten jedoch größere Schwankungen der Strahlungsleistung während der Meßdauer auf.

Die maximale Strahlungsleistung S_{Amax} des Lichtblitzes wurde bei magnetischer Antriebsweise der Blitzröhre in

Abhängigkeit von der Entladungsspannung U gemessen. Die Messungen wurden für drei verschiedene Wellenlängen des Blitzlichtes getrennt durchgeführt. In Abb.15 ist das Verhältnis S_{Amax}/S_{Aomax} gegen U aufgetragen, wobei S_{Aomax} die maximale Strahlungsleistung für $U = 300$ V ist.

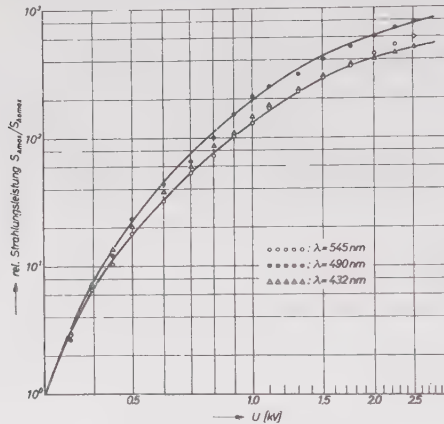


Abb.15: Relative Strahlungsleistung S_{Amax}/S_{Aomax} des Lichtblitzes in Abhängigkeit von der Entladungsspannung U (S_{Aomax} : maximale Strahlungsleistung bei $U = 300$ V)

Die Meßwerte unterscheiden sich für die einzelnen Wellenlängen nur wenig. Die spektrale Verteilung des Lichtblitzes ändert sich also nicht wesentlich mit der Blitzspannung U . Während bei $U = 300$ V die Strahlungsleistung noch mit der 7. Potenz von U anwächst, nimmt sie bei $U = 1,2$ kV nur noch mit der 2. Potenz von U zu. Für die pro Blitz emittierte Gesamtenergie ergeben sich wegen des Anwachsens

der Blitzhalbwertszeiten mit steigender Blitzspannung (s. Abb. 18) noch höhere Potenzen.

Zu 3.: Mit der beschriebenen Anordnung kann auch das Spektrum des Blitzlichtes zu bestimmten Zeitpunkten während der Blitzdauer aufgenommen werden (: Momentan-Spektroskopie). Dazu wird das Zeitbasisgerät abgeschaltet und eine feste Spannung an den Horizontaleingang des Oszillographen gelegt, wodurch das Meßsignal immer nur zu einem bestimmten Zeitpunkt t_1 gemessen wird. Im Rahmen der Meßgenauigkeit änderte sich dabei die Laufzeit des Signals durch den Fotovervielfacher nicht^{7,14} mit der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes, so daß für alle Wellenlängen der gewählte Zeitpunkt t_1 innerhalb der Blitzdauer zeitlich fixiert bleibt.

Bei den folgenden spektroskopischen Messungen entfällt das Filter F_A (s. Abb. 3) und Filter F_E wird durch einen Monochromator ersetzt, dessen Wellenlänge kontinuierlich und zeitlinear verändert wird. Der Schreiber registriert so die Strahlungsleistung als Funktion der Wellenlänge zu einer bestimmten Entwicklungsphase des Lichtblitzes (: Momentan-Emissionsspektrum). Dieses Emissionsspektrum ist noch mit der spektralen Empfindlichkeitsverteilung des Fotovervielfachers und der Durchlässigkeitskurve des Monochromators zu korrigieren. Als Monochromator wurde ein Interferenz-Verlauffilter (Schott Veril S-200) verwendet, das von einem Synchronmotor an einem Spalt vorbeigezogen wird. Bei der gewählten Spaltbreite betrug die spektrale

Halbwertsbreite des gefilterten Lichtes 15 nm.

Das Spektrum wurde zu drei verschiedenen Zeitpunkten t_1 (s. Abb. 16) aufgenommen. t_1 liegt 1 nsec nach dem Blitzbeginn, t_2 im Maximum der Blitzkurve und t_3 10 nsec nach t_2 im Ausläufer der Blitzkurve. Die korrigierten Emissionsspektren wurden auf gleiche Strahlungsleistung bei der Wellenlänge $\lambda = 546$ nm normiert und in Abb. 17 dargestellt.

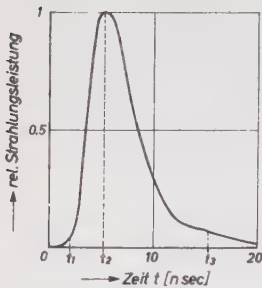


Abb. 16

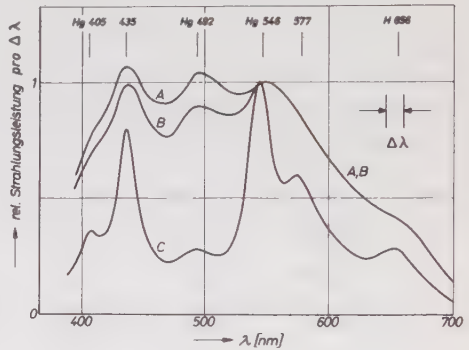


Abb. 17

Abb. 16: Zeitpunkte t_1 der Emissionsspektren

Abb. 17: Momentan-Emissionsspektren der Blitzröhre

Kurve A: Zeitpunkt t_1 , Kurve B: Zeitpunkt t_2

Kurve C: Zeitpunkt t_3

Aus Abb. 17 ist eine deutliche Änderung der Spektren während der Blitzdauer zu ersehen. Während am Anfang des Blitzes (Kurve A) das Spektrum im wesentlichen aus einem Kontinuum mit drei überlagerten breiten Banden besteht, nimmt mit der Zeit der Blitzentladung die Linienstruktur des Spektrums zu. Die Spektrallinien in der Kurve C können den Quecksilber-Linien bei 405, 435, 492, 546, 577 nm und der Wasserstoff-

Linie bei 656 nm zugeordnet werden. Abb.17 zeigt weiterhin, daß die drei kurzwelligen Emissionslinien (405, 435, 492 nm) schneller abklingen als die langwelligen (546, 577, 656 nm).

Aus dem Verlauf der Spektren der Abb.17 ist zu erwarten, daß sich die Blitzdauer erhöht, wenn nur die Strahlungsleistung aus den Linienmaxima auf den Fotovervielfacher gelangt. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurden die Halbwertszeiten $t_{50\%}$ der Blitze in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei fester Fotovervielfacher-Spannung U_B (56 AVP, $U_B = 2,5$ kV) gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb.18 für zwei Blitzentladungsspannungen U widergegeben.

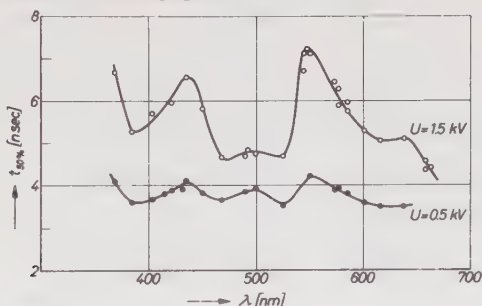


Abb.18: Halbwertszeit $t_{50\%}$ des Lichtblitzes in Abhängigkeit von der Wellenlänge (U : Blitzspannung)

Die beiden Kurven in Abb.18 zeigen im wesentlichen den Verlauf der Spektren von Abb.17. Insbesondere erkennt man, daß im Gebiet zwischen den Wellenlängen 460 und 530 nm die kürzesten Blitzzeiten auftreten, was im Einklang mit den Kurven von Abb.17 steht. Daß die Kurve für die Blitzspannung $U = 0,5$ kV weniger strukturiert erscheint, liegt wahrscheinlich u.a. daran, daß der Fotovervielfacher bei den hier erreichten

kurzen Halbwertszeiten schon nicht mehr zeitlich korrekt auflöst.

Das hier beschriebene Verfahren der Momentan-Spektroskopie kann zu kinetischen Untersuchungen benutzt werden. Ein ähnliches Verfahren wurde bereits von Hendee et al.⁶⁸ angegeben, bei dem eine zeitliche Auflösung von etwa 30 nsec erreicht wurde.

V. Auswertung der Meßkurven

1. Einfach exponentielle Abklingfunktionen

Liegt nur eine Art von fluoreszierenden Molekülen vor, so kann insbesondere bei innermolekularer Löschung ein rein exponentieller Verlauf der Abklingfunktion $I(t)$ für $\mathcal{J}$ -Impulsanregung erwartet werden. Der allein charakterisierende Parameter dieser Abklingfunktionen ist dann die mittlere Abklingzeit τ . Je nach Größe wird τ auf zwei verschiedene Weisen aus dem vom Schreiber aufgenommenen Verlauf $S(t)$ der Fluoreszenzstrahlungsleistung ausgewertet.

a) Auswertung für große Abklingzeiten

Solange τ groß gegen die mittlere Abklingzeit des Anregungsblitzes ist, was innerhalb der Meßgenauigkeit für $\tau > 15$ nsec gilt, ist $S(t)$ für große t annähernd proportional der reinen Abklingfunktion bei momentaner Unterbrechung der Anregung zur Zeit $t=0$. τ kann dann unmittelbar aus dem Verlauf von $S(t)$ entnommen werden, indem man $S(t)$ logarithmisch gegen t aufträgt. Die Punkte der so erhaltenen logarithmischen Kurve liegen für $t > 25$ nsec nahezu auf einer Geraden, aus deren Steigung τ abgelesen werden kann.

Als Beispiel für diese Auswertung ist in Abb.19 die Abklingfunktion von Chininsulfat in $2n\text{-H}_2\text{SO}_4$ (Konz. $c = 2 \cdot 10$ m/l) sowohl in linearem wie auch in logarithmischem Maßstab gegen t aufgetragen. Aus der Steigung der Abfallflanke der logarithmischen Kurve ergibt sich für τ :

$$\tau = (16,9 \pm 0,1) \text{ nsec}$$

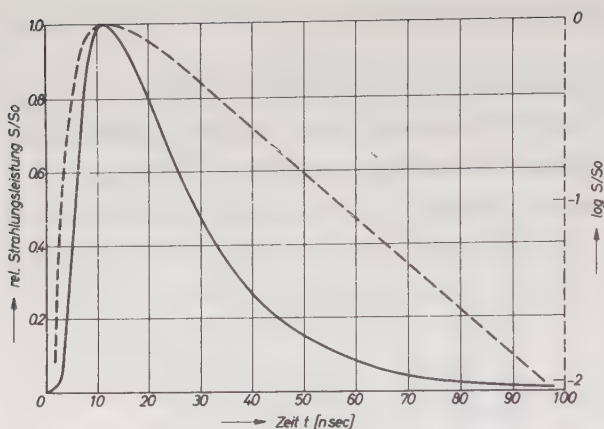


Abb.19: Abklingfunktion der Fluoreszenz von Chininsulfat in 2n-Schwefelsäure (Konz.c= $2 \cdot 10^{-2}$ m/l) ausgezogene (gestrichelte) Kurve: linearer (log-) Maßstab, S_0 : maximale Strahlungsleistung

Aus Abb.19 ist zu erkennen, daß der Abklingprozeß von Chininsulfat in einem weiten Bereich exponentiell verläuft. Der mittlere relative Meßfehler für die Bestimmung von τ beträgt bei diesem Beispiel 0,5%. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden diese Messungen an fünf Tagen wiederholt und ergaben dabei eine mittlere Streuung von 1%.

Durch Veränderung des zeitlichen Abstands zwischen Trigger- und Meßsignal können einzelne Teile der Abklingfunktion stückweise ausgemessen werden. Dadurch wird sowohl die zeitliche Auflösung, wie auch die Meßgenauigkeit der Strahlungsleistung erhöht. Zur graphischen Auswertung werden dann die einzelnen Kurventeile wieder zusammengefügt. Auf diese Weise konnte das exponentielle Abklingen über drei Dekaden der

Fluoreszenzstrahlungsleistung verfolgt werden.

b) Auswertung für kleine Abklingzeiten

Bei Fluoreszenzabklingzeiten von weniger als 15 nsec kann die mittlere Abklingzeit des Anregungsblitzes nicht mehr vernachlässigt werden. Die Funktion $S(t)$ wird jetzt nicht nur vom Abklingverhalten der fluoreszierenden Moleküle bestimmt, sondern auch wesentlich von der Form des Anregungsblitzes. Außerdem wird $S(t)$ auch noch in geringem Maße von dem beschränkten zeitlichen Auflösungsvermögen des elektromagnetischen Systems verformt, was im weiteren vernachlässigt wird.

Zerlegt man die Anregungsstrahlungsleistung $S_A(t)$ in eine Folge von δ -Impulsen, so ergibt sich die resultierende Fluoreszenzstrahlungsleistung $S(t)$ durch Superposition der von den einzelnen δ -Impulsen erzeugten Fluoreszenzstrahlungsleistungen. So folgt das der Gleichung 2.33 entsprechende Superpositions-Theorem:

$$5.1 \quad S(t) = \text{const.} \int_0^t I(t-\tau) S_A(\tau) d\tau$$

$S(t)$: resultierende Fluoreszenzstrahlungsleistung

$I(t)$: Fluoreszenzstrahlungsleistung bei Anregung
mit einem δ -Impuls zur Zeit $t=0$

$S_A(t)$: Strahlungsleistung des Anregungslichtes

Wenn $S_A(t)$ bekannt ist, kann unter der Voraussetzung einer bestimmten Abklingfunktion $I(t)$ für δ -Impuls-Anregung $S(t)$ berechnet werden. Der Schreiber zeichnet $S_A(t)$ auf, wenn das

Anregungslicht über einen Streukörper auf den Fotovervielfacher gelenkt wird. Setzt man exponentielles Abklingen voraus: $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$, so kann die Abklingzeit τ durch numerische Integration nach 5.1 bestimmt werden, indem die berechnete Kurve an die gemessene Funktion $S(t)$ adjustiert wird.

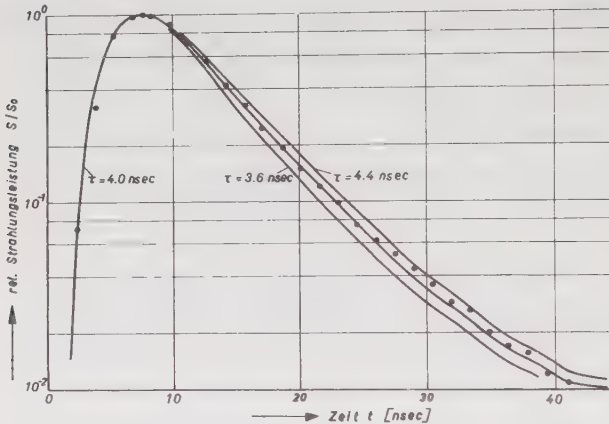


Abb.20: Nach 5.1 berechnete Abklingkurven $S(t)$ mit $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$ für $\tau = 3,6; 4,0$ und $4,4$ nsec
 Meßpunkte: experimentell bestimmte Abklingfunktion
 von Anthracen in Benzol (Konz.: $2 \cdot 10^{-5}$ m/l)
 S_0 : maximale Strahlungsleistung

Am Beispiel einer $2 \cdot 10^{-5}$ -molaren Lösung von Anthracen in Benzol wird dieses Verfahren in Abb.20 demonstriert:

Die nach 5.1 für die Abklingzeiten 3,6; 4,0 und 4,4 nsec berechneten Kurven $S(t)$ sind zusammen mit den gemessenen Punkten der Abklingkurve von Anthracen logarithmisch gegen t aufgetragen. Alle Kurven sind auf denselben Maximalwert normiert. Die gemessenen Punkte approximieren am besten die be-

rechnete Kurve $S(t)$ mit $I(t) = I_0 e^{-t/4,0}$. Die nicht eingezeichneten berechneten Kurven $S(t)$ für die beiden Abklingzeiten $\tau = (4,0 \pm 0,2)$ nsec nähern sich teilweise auch noch innerhalb der Meßgenauigkeit an die Meßpunkte an, während die Funktionen $S(t)$ für $\tau = 3,6$ und $4,4$ nsec schon deutlich von den Meßpunkten abweichen. Demnach wird der Fluoreszenz von Anthracen die Abklingzeit

$$\tau = (4,0 \pm 0,2) \text{ nsec}$$

zugeschrieben. Das gleiche Adjustierungsverfahren haben neuerdings auch Herb et al⁶⁹ angewendet.

Zur allgemeinen Anwendung und Erweiterung dieses Auswerteverfahrens wurde $S(t)$ nach 5.1 mit einem Digitalrechner (Zuse Z 22, Programm s. Anhang) für die Abklingzeiten von 1 bis 20 nsec in geeigneten Schrittweiten errechnet. In Abb. 21 sind einige Kurven dieser Kurvenschar im logarithmischen Maßstab dargestellt. Der bei den meisten Messungen verwendete und in diese Rechnung eingehende Anregungsblitz $S_A(t)$ ist miteingezeichnet. Alle Kurven sind auf denselben Maximalwert normiert.

Die Maxima der Fluoreszenzstrahlungsleistung $S(t)$ sind deutlich verzögert gegen die maximale Anregungsstrahlungsleistung. Diese Verzögerung hat z.B. für $S(t)$ mit $\tau = 3,0$ nsec den Wert 1,6 nsec und wächst für $S(t)$ mit $\tau = 10$ nsec auf 3,6 nsec an, was an den experimentellen Kurven bestätigt werden kann und größenordnungsmäßig der nach der Phasenfluorometerformel 1.1 zu errechnenden Phasenverschiebung entspricht.

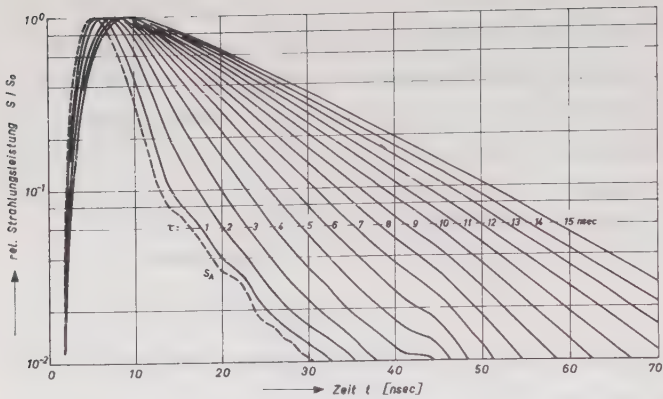


Abb.21: Nach 5.1 berechnete Abklingkurven $S(t)$ mit $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$ für $\tau = 1, 2, \dots, 15$ nsec und der Anregung $S_A(t)$ (gestrichelte Kurve)
 S_0 : maximale Strahlungsleistung

Die Abfallflanken der Kurven in Abb.21 für $\tau \geq 4$ nsec schmiegen sich mit wachsendem τ immer stärker an eine Gerade an, deren Steigung der Abklingzeit τ' entspricht. Mit wachsendem τ nähert sich τ' immer mehr an τ . Für $\tau = 5$ nsec ist τ' um 35%, für $\tau = 10$ nsec um 15% und für $\tau = 15$ nsec um 5% größer als die entsprechende Abklingzeit τ . Für alle τ mit $\tau > 15$ nsec kann also die Abklingzeit direkt aus der Steigung dieser Geraden abgelesen werden, was im vorigen Abschnitt beschrieben wurde.

Das etwas mühsame Verfahren der Adjustierung der gesamten Abklingfunktion an die errechneten Funktionen in Abb.20 kann erheblich vereinfacht werden, wenn nur eine Kenngröße der Kurven verglichen wird. Dafür geeignet ist z.B. die Zeitdif-

ferenz $t_{10\%}$ ($t_{20\%}$) zwischen den beiden Punkten, an denen $S(t)$ jeweils 10% (20%) seines Maximums erreicht. $t_{10\%}$ und $t_{20\%}$ wurden aus den berechneten Funktionen $S(t)$ bestimmt und in Abb.22 gegen die Abklingzeit τ der Abklingfunktion $I(t)$ für δ -Impulsanregung aufgetragen. Die Werte für $\tau = 0$ sind dem Anregungsblitz entnommen.

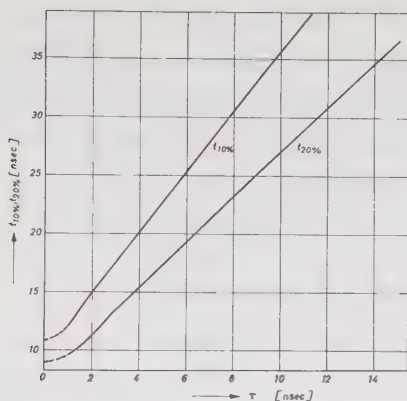


Abb.22: Ordinate: Zeitdifferenz $t_{10\%}$ ($t_{20\%}$) von 10% (20%) der Anstiegs- bis 10% (20%) der Abstiegsflanke von $S(t)$, berechnet nach 5.1
Abszisse: Abklingzeit τ von $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$ in 5.1

Die Funktionen $t_{10\%}$ und $t_{20\%}$ verlaufen in einem weiten Bereich linear und können in einfacher Weise zur Bestimmung von τ herangezogen werden: Aus den gemessenen Abklingkurven $S(t)$ wird nur noch der Wert $t_{10\%}$ oder $t_{20\%}$ entnommen und diesen wird dann durch die Kurven in Abb.22 ein Wert für τ zugeordnet. Für Anthracen ergibt sich so nach Mittelung über fünf Meßkurven:

$$\tau = (4,0 \pm 0,1) \text{ nsec},$$

was mit dem durch vollständige Kurvenadjustierung gefundenen Wert übereinstimmt.

Bei dieser verkürzten Auswertemethode sind systematische Fehler, wie sie vor allem durch Abweichungen vom exponentiellen Verlauf der Abklingfunktion hervorgerufen werden, schlechter zu übersehen als beim vollständigen Adjustierungsverfahren. Annähernd kann jedoch der exponentielle Verlauf geprüft werden durch Vergleich der über $t_{10\%}$ mit den über $t_{20\%}$ ermittelten Abklingzeiten. Nur bei exponentiellem Verlauf der Abklingfunktion ist zu erwarten, daß diese Abklingzeiten übereinstimmen. Wenn diese Werte nicht konsistent sind, kann auf Abweichungen vom exponentiellen Abkling geschlossen werden (s. Beispiel im Teil VII).

Aus den Abb. 21 und 22 ist zu ersehen, daß sich schon für Abklingzeiten $\tau \geq 1$ nsec eine deutliche Abweichung von $S(t)$ gegen $S_A(t)$ ergibt. Es können also noch Abklingzeiten bis zu 1 nsec unter der Voraussetzung exponentiellen Abklingens bestimmt werden. So ergibt sich z.B. für 2,5-Diphenyloxazol in Xylol (Konz.: $1 \cdot 10^{-3}$ m/l)

$$\tau = (1,6 \pm 0,1) \text{ nsec},$$

was in guter Übereinstimmung mit früher gemessenen Werten ist (Berlman⁷⁰: $\tau = 2,65$ nsec, Yguerabide⁷¹: bei Anregung mit Röntgenstrahlen: $\tau = 1,9$ nsec, Steingraber et al⁴²: $\tau = 1,6$ nsec). Dieser Wert für die Abklingzeit τ ergibt sich sowohl durch die Auswertung über $t_{10\%}$, wie auch durch die Auswertung über $t_{20\%}$.

2. Zusammengesetzt exponentielle Abklingfunktionen

Liegen mehrere Arten unabhängig voneinander fluoreszieren-
der Moleküle vor, so wird die Abklingfunktion $I(t)$ der Ge-
samtfluoreszenz aus mehreren Komponenten $I_i(t)$ bestehen.

Klingt die Fluoreszenz der einzelnen Molekülsorten rein ex-
ponentiell ab: $I_i(t) = I_{oi} e^{-t/\tau_i}$, was im folgenden angenom-
men wird, so lassen sich im allgemeinen Fall die Abklingzei-
ten τ_i der einzelnen Komponenten durch Fourieranalyse von
 $I(t)$ ermitteln. Die allgemeine Form von $I(t)$ bei Anregung
mit einem δ -Impuls lautet nach 2.4 und 2.6:

$$\begin{aligned} 5.2 \quad I(t) &= \sum_{i=1}^N I_i(t) = \sum_{i=1}^N I_{oi} e^{-t/\tau_i} \\ &= \text{Const.} \cdot \sum_{i=1}^N (n_i/\tau_{oi}) e^{-t/\tau_i} \quad \text{für } t \geq 0 \end{aligned}$$

N : Anzahl der Molekülsorten

n_i : Anzahl der zur Zeit $t = 0$ angeregten Moleküle
der i -ten Sorte

τ_{oi} : natürliche Abklingzeit der i -ten Molekülsorte

Im speziellen Fall zweier Molekülsorten, deren Einzelab-
klingzeiten τ_1 , τ_2 sich stark unterscheiden, können τ_1 und
 τ_2 graphisch bestimmt werden. Als Beispiel dafür ist in
Abb.23 die Abfallflanke der Abklingfunktion eines Gemisches
von 3,4-Benzotetraphen mit 1,12-Benzperylen in Benzol (Einzel-
konz. $c_1 = c_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ m/l) logarithmisch gegen t aufgetragen.
Für $t > 100$ nsec schmiegt sich die Abklingfunktion an eine
Gerade an. Man verlängert diese Gerade nach $t=0$ und subtra-
hiert für mehrere t -Werte den Ordinatenwert der Geraden von
dem der Abklingfunktion. Diese Differenzwerte sind in Abb.23

eingezeichnet. Sie ergeben eine zweite Gerade, aus deren Steigung die Abklingzeit τ_1 der kurzlebigen Komponente abgelesen werden kann. Man erhält aus den Steigungen der beiden Geraden:

$$\tau_1 = (14,5 \pm 1,0) \text{ nsec}, \quad \tau_2 = (109 \pm 4) \text{ nsec}.$$

τ_1 stimmt mit der Abklingzeit von 3,4-Benzotetraphen und τ_2 mit der von 1,12-Benzperylen überein, wenn diese jeweils allein in Lösung vorliegen (s.Tab.2). Die mittleren Meßfehler sind bei diesem Auswerteverfahren jedoch wesentlich größer als beim getrennten Auswerten der rein exponentiellen Abklingfunktionen der Einzelkomponenten.

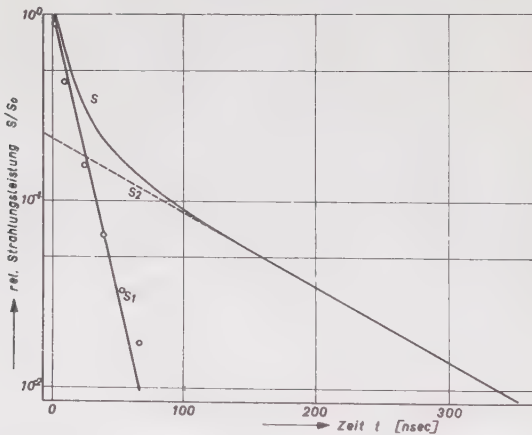


Abb.23: Abklingfunktion der Fluoreszenz eines Gemisches von 3,4-Benzotetraphen mit 1,12-Benzperylen in Benzol (Konz. $c_1 = c_2 = 5 \cdot 10^{-5}$ m/l)
 S_2 : langlebige Komponente
 S_1 : kurzlebige Komponente (Meßwerte durch Subtraktion $S - S_2$ erhalten)
 S_0 : maximale Strahlungsleistung

Bei $\mathcal{J}$ -Impulsanregung ist zur Zeit $t=0$ das Verhältnis $V_{\mathcal{J}}$ der Fluoreszenzstrahlungsleistungen zweier Molekülsorten nach 5.2 gegeben durch:

$$5.3 \quad V_{\mathcal{J}} = I_1(0)/I_2(0) = n_1 \tau_{02}/(n_2 \tau_{01}) \quad \text{für } t=0$$

Bei stationärer Anregung (n_i konstant für alle t) wird hingegen dieses Verhältnis:

$$5.4 \quad V_{\text{stat}} = n_1 Q_1/(n_2 Q_2) \quad \text{für alle } t$$

Q_i : Quantenausbeute der i -ten Molekülsorte

Wenn die Anregungsstrahlungsleistung in beiden Fällen dieselbe spektrale Verteilung hat: $(n_1/n_2)_{\mathcal{J}} = (n_1/n_2)_{\text{stat}}$, dann folgt aus 5.3 und 5.4:

$$5.5 \quad V_{\mathcal{J}}/V_{\text{stat}} = \tau_2/\tau_1, \text{ wobei o.B.d.A. } \tau_1 < \tau_2 \text{ sei.}$$

Bei $\mathcal{J}$ -Impulsanregung ist also zur Zeit $t=0$ die Strahlungsleistung der kurzlebigen relativ zu der der langlebigen Komponente um den Faktor τ_2/τ_1 größer als das gleiche Verhältnis bei stationärer Anregung. Davon kann man Gebrauch machen, wenn in einem Gemisch zweier Molekülsorten die Fluoreszenzspektren beider Komponenten möglichst getrennt gemessen werden sollen. Dazu mißt man mit dem Verfahren der Momentanspektroskopie zur Zeit der maximalen Strahlungsleistung der Gesamtfluoreszenz vorwiegend das Spektrum der kurzlebigen Komponente, während zu späteren Zeitpunkten immer mehr das Spektrum der langlebigen Komponente überwiegt. Diese Anwen-

derung der Momentan-Spektroskopie hat vor allem bei Monomeren-Dimeren-Systemen mit stark überlappenden Fluoreszenzspektren Bedeutung, da hier die spektrale Trennung bei stationärer Anregung oft schwierig ist (s.Beispiel in Teil VII).

Der Verlauf der Anregungsstrahlungsleistung $S_A(t)$ ist besonders für kurze Abklingzeiten nicht mehr als δ -Impuls zu betrachten. Das Verhältnis V_{S_A} der Fluoreszenzstrahlungsleistungen zweier Molekülsorten zur Zeit $t_{\max}$ der maximalen Gesamtstrahlungsleistung kann dann nach 5.1 für die jeweiligen τ_1, τ_2 -Werte berechnet werden. Der Quotient V_{S_A}/V_{stat} wurde für $\tau_1 = 1, 3$ und 5 nsec mit dem Digitalrechner bestimmt und in Abb.24 gegen die Abklingzeit τ_2 der langlebigen Komponente aufgetragen. Gestrichelt miteingezeichnet ist für die gleichen τ_1 -Werte auch noch $V_{\delta}/V_{\text{stat}}$ nach 5.5

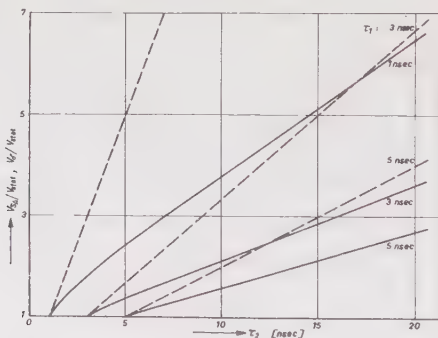


Abb.24: V_{S_A}/V_{stat} und $V_{\delta}/V_{\text{stat}}$ (gestrichelt) für $\tau_1 = 1, 3$ und 5 nsec in Abhängigkeit von τ_2

τ_1, τ_2 : Abklingzeit der kurz- (lang-)lebigen Komponente

V: Verhältnis der Fluoreszenz-Strahlungsleistungen zweier Molekülsorten zur Zeit der maximalen Gesamtstrahlungsleistung

VI. Abklingfunktionen von Monomeren

Zur Prüfung der Leistungsfähigkeit der Apparatur wurden die Abklingfunktionen einer Reihe von organischen Molekülen, die bei den gewählten Konzentrationen als Monomere vorliegen, gemessen. Es wurden dafür solche Substanzen ausgesucht, deren Abklingverhalten schon von anderen Autoren untersucht wurde.

Die Fluoreszenz wurde im Spektralgebiet zwischen 300 und 400 nm angeregt (Filter F_A : Kodak Wratten 18A). Die Konzentrationen sind jeweils so gering, daß weder eine Verkürzung der Abklingzeit durch Konzentrationslöschung, noch eine Verlängerung durch Reabsorption des Fluoreszenzlichtes und Sekundärfluoreszenz auftreten kann. Zur Vermeidung von Fremdlöschung durch gelösten Sauerstoff wurde während der Messungen mit kupferhaltigem BTS-Katalysator⁷² behandelter Reinststickstoff durch die Lösungen geleitet. Der Stickstoff wurde vorher mit dem entsprechenden Lösungsmittel gesättigt, damit während der Messung die Konzentration der Lösung nicht zunehmen kann. Alle Substanzen außer Fluorescein wurden in einer Quarzküvette von 1 cm Schichtdicke gemessen. Für Fluorescein mußte wegen der beträchtlichen Sekundärfluoreszenz eine Küvette von nur 0,01 mm Schichtdicke benutzt werden.

Die gemessenen Abklingkurven verlaufen alle innerhalb der Meßgenauigkeit rein exponentiell. Die Abklingzeiten dieser Funktionen sind in Tab.1 zusammengestellt und mit den Literaturwerten verglichen worden. In der letzten Spalte der Tabelle sind die nach der Formel 2.13 berechneten Werte der

Substanz	Lösungs- mittel	Konz. (m/l)	τ (nsec)	τ_{Lit} (nsec)	$\tau_{\text{ber.}}$ (nsec)
Acridon	Äthanol	10^{-4}	13,4	11,8 ⁴⁸ (62) 13,1 ⁷³ (63) 13,0 ⁷⁴ (64)	12,06 ⁴⁸
Anthra- cen	Benzol	10^{-5}	4,0	4,0 ²⁰ (57) 4,0 ⁷³ (63) 4,26 ⁷⁴ (64)	3,46 ⁷⁴
9-Amino- acridin	Äthanol 95%	10^{-4}	15,7	13,87 ⁴⁸ (62) 15,15 ⁷⁴ (64)	15,43 ⁴⁸
	H ₂ O	10^{-4}	17,1	16,04 ⁴⁸ (62)	16,40 ⁴⁸
N-methyl- acridin- chlorid*	H ₂ O	2,5 10^{-4}	34,5	34,78 ⁴⁸ (62)	44,37 ⁴⁸
9-10-Di- phenylan- thracen	Benzol	10^{-4}	7,2	7,3 ⁷³ (63) 7,37 ⁷⁴ (64)	7,5 ⁷⁴
Fluores- cein	0,1 n NaOH	10^{-4}	3,9	4,3 ⁷⁵ (29) 5,1 ⁷⁶ (36) 5,5 ⁷⁷ (50) 4,1 ¹⁶ (53) 4,5 ¹⁴ (55) 4,5 ⁷⁸ (56) 4,8 ³⁶ (57) 3,5 ¹⁵ (59) 4,02 ⁴⁸ (62) 4,62 ⁷⁴ (64) 3,83 ⁷ (65)	4,37 ⁴⁸
Chinin- sulfat	2n H ₂ SO ₄	10^{-5}	22,8	40 ⁷⁵ (29) 46 ⁶ (40) 48 ⁸¹ (48) 22,9 ¹⁴ (55) 20,1 ⁷³ (63) 19,4 ⁷⁴ (64)	14,1 ⁷³
Perylen	Benzol	2,0 10^{-6}	4,6	4,79 ⁴⁸ (62) 4,9 ⁷³ (63) 5,02 ⁷⁴ (64)	4,29 ⁴⁸

Tab.1: Abklingzeiten τ einiger organischer Moleküle in Lösung

$\tau_{\text{ber.}}$: nach 2.13 berechneter Wert von τ

τ_{Lit} : Literaturwert mit Jahrgang des Zitates

*: dankenswerterweise von Herrn Dr.W.Sperling herge-
stellt

Abklingzeiten unter Berücksichtigung der experimentell bestimmten Quantenausbeuten aufgeführt.

Die meisten Werte stimmen gut überein mit den Literatur- und den berechneten Werten. Die Literaturwerte für die Abklingzeit von Fluorescein streuen wahrscheinlich so stark, weil der Einfluß der Sekundärfluoreszenz auf die Meßergebnisse nicht genügend berücksichtigt wurde. Aus demselben Grund sind vermutlich auch die Literaturwerte für Perylen höher als der hier gemessene und der berechnete Wert. Für die Abklingzeit von Chininsulfat geben drei Autoren einen Wert an, der etwa doppelt so groß ist wie der von späteren Autoren und in dieser Arbeit gefundene. Der größere Wert von τ dürfte nicht zuverlässig sein, da die verhältnismäßig lange Abklingzeit von Chininsulfat an der Grenze des Meßbereichs der von diesen Autoren benutzten Phasenfluorometern lag.

Weiterhin wurden die Abklingfunktionen einiger kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe in benzolischer Lösung gemessen. In Tab.2 sind die Abklingzeiten τ in stickstoffdurchspülter Lösung neben den Abklingzeiten τ_{O_2} der luftgesättigten Lösung mit ihren mittleren Meßfehlern angegeben. In der letzten Spalte ist der Ausdruck $k[O_2]$ aus der Stern-Volmer-Gleichung 2.28 aus τ und τ_{O_2} berechnet. Die eingeklammerten Werte sind für Lösungen in Methylcyclohexan gemessen worden.

Die Substanzen sind in der Tab.2 mit sinkendem Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max}$ des Maximums der längstwelligsten Absorptionsbande⁷⁹ angeordnet. Bei gleicher Form dieser Banden wäre $\epsilon_{\max}$ proportional der Oszillatorenstärke und nach Gleichung 2.12 müßten dann die Abklingzeiten zum Tabellenende hin anwachsen,

Substanz	$10^4 \cdot c$ (m/l)	$10^{-3} \cdot \epsilon_{\max}$ (l/Molcm)	τ (nsec)	τ_{0_2} (nsec)	$10^{-7} k_{[O_2]}$ (sec^{-1})
Perylen	0,02	36,3	$4,6 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,1$	6,03
Fluoranth- then	1,1	8,91	$47,3 \pm 0,3$	$34,7 \pm 0,3$	0,767
Rubicen	1,0	8,32	$8,1 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,2$	3,03
1,2-8,9- Dibenz- pentacen	gesätt tigt	7,08	$8,1 \pm 0,1$	$6,4 \pm 0,1$	3,28
3,4-Benz- tetraphen	1,1	3,98	$14,0 \pm 0,3$	$8,7 \pm 0,1$	4,35
1,2-3,4- Dibenz- pyren	1,0	3,64	$13,1 \pm 0,3$	$10,1 \pm 0,2$	2,27
1,2-4,5- Dibenz- pyren	1,0	1,59	$41,6 \pm 0,2$	$16,3 \pm 0,1$	3,74
1,2-7,8- Dibenz- chrysen	1,0	1,26	$11,3 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,2$	4,66
Tetraphen	1,0	1,10	$41,8 \pm 0,2$	$16,2 \pm 0,5$	3,78
1,2-5,6- Dibenz- anthracen	1,0	1,02	$32,9 \pm 0,3$	$16,2 \pm 0,3$	3,14
Picen	1,0	0,83	$53,7 \pm 0,4$ ($56,6 \pm 0,4$)	$17,6 \pm 0,2$ ($13,6 \pm 0,2$)	$3,81$ ($5,58$)
1,12-Benz perylene	1,0	0,50	110 ± 1 (114 ± 1)	$21,5 \pm 0,1$ ($15,5 \pm 0,2$)	$3,74$ ($5,55$)
1,2-3,4- Dibenz- anthracen	0,9	0,43	$49,4 \pm 0,2$	$18,6 \pm 0,1$	3,35
Coronen	1,0	0,14	297 ± 2	$25,6 \pm 0,2$	3,56

Tab.2: Abklingzeiten τ kondensierter aromatischer Kohlenwasser-
stoffe

Tab.2: c: Konzentration $[O_2]$: Konzentration von O_2
 τ_{O_2} : Abklingzeit gemessen im luftgesättigten Lösungsmittel (ohne Stickstoff-Durchspülung)
 $\epsilon_{\max}$: Extinktionskoeffizient im Maximum der längstwelligen Absorptionsbande nach Clar⁷⁹
 $k[O_2] = (\tau - \tau_{O_2}) / (\tau \cdot \tau_{O_2})$ (s.2.28)

wenn außerdem auch noch die Quantenausbeuten übereinstimmen. Tatsächlich ist diese Tendenz besonders für τ_{O_2} bis auf zwei Ausnahmen festzustellen: 1,2-7,8-Dibenzchrysen hat eine wesentlich kürzere Abklingzeit als die in der Tabelle benachbarten Substanzen, was durch eine geringere Quantenausbeute erklärt werden kann. Umgekehrt wurde für Fluoranthren eine relativ hohe Abklingzeit gemessen, was weder von einer besonders großen Quantenausbeute, noch von dem Wert der Oszillatorenstärke f der betrachteten Bande herrühren kann, denn nach 2.12 ergibt sich für diesen f -Wert ($f = 0,18$) die natürliche Abklingzeit $\tau_0 = 4,9$ nsec. Die längstwellige noch auflösbare Absorptionsbande, die die Tabellenstelle von Fluoranthren festlegte, entspricht also nicht dem Fluoreszenzübergang. Es kann angenommen werden, daß im langwelligen Ausläufer dieser Bande eine weitere Bande verborgen ist, die einem niederen Elektronenanregungszustand zugeordnet ist, aus dem der Strahlungsübergang erfolgt. Ähnliche Verhältnisse sind kürzlich von Berlman et al.⁸⁰ beim Biphenyl festgestellt worden. Die verborgene Bande des Fluoranthrens ist im Absorptionsspektrum nur schwach angedeutet. Das Fluoreszenzspektrum spricht aber deutlich für die Existenz dieser Bande, da es sehr weit gegen die längstwellige noch auflösbare Absorptionsbande spektral ver-

schoben ist und nicht spiegelbildlich zu ihr verläuft. Aus dem Absorptionsspektrum kann abgeschätzt werden, daß $\epsilon_{\max}$ der verborgenen längstwelligen Bande höchstens $0,2 \cdot 10^3$.

l/Molcm beträgt. Damit würde Fluoranthren erst an vorletzter Stelle der Tabelle stehen und sich dann mit seiner Abklingzeit in die allgemeine Reihenfolge einordnen.

Fluoranthren verhält sich auch auffallend gegenüber gelöstem Luftsauerstoff. Während für alle übrigen Substanzen der Ausdrück $k[O_2]$ von der gleichen Größenordnung ist, hat er für Fluoranthren einen wesentlich geringeren Wert. Die Fluoreszenz von Fluoranthren wird also vom Sauerstoff viel weniger gelöscht.

Von einigen Substanzen der Tab.2 ist Excimerenfluoreszenz bekannt. Die Konzentrationen sind für die Messungen aber so niedrig gewählt, daß annähernd nur die reine Monomerenfluoreszenz zu beobachten ist. Die Abklingfunktionen der meisten Substanzen zeigen auch einen rein exponentiellen Verlauf. Die Abklingfunktion $I(t)$ von 3,4-Benzotetraphen und von 1,2-3,4-Dibenzpyren enthalten eine schwache langlebige Komponente. $I(t)$ von Rubicen besitzt eine starke langlebige Komponente mit der Abklingzeit $\tau = 45$ nsec, die einer Fluoreszenz im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 450 nm zuzuordnen ist. Diese Fluoreszenz wird von einer Verunreinigung verursacht, die im Dünnschichtchromatogramm visuell von der eigentlichen Rubicenfluoreszenz unterschieden werden konnte. Schließlich zeigt auch die Abklingfunktion von Coronen eine kurzlebige Komponente mit der Abklingzeit $\tau = 65$ nsec, die wahrscheinlich auch von einer fluoreszierenden Verunreinigung verursacht wird.

Konzentrationslöschung, Reabsorption

Die Abklingzeiten von Chininsulfat, 9-Aminoacridin, N-methyl-acridin-chlorid und von Fluorescein (s.Tab.1) wurden als Funktion der Konzentration gemessen und in den Abb.25 - 27 dargestellt.

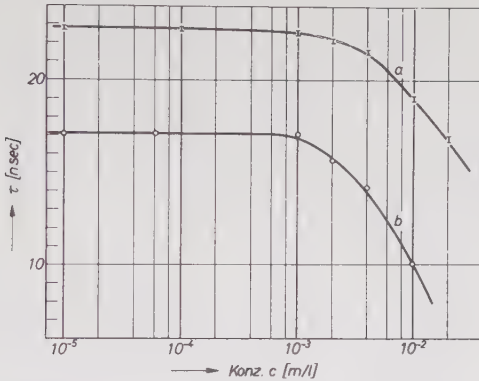


Abb.25: Konzentrationsabhängigkeit der Abklingzeit τ von Chininsulfat in $2n\ H_2SO_4$ (Kurve a) und von 9-Aminoacridin in H_2O (Kurve b)

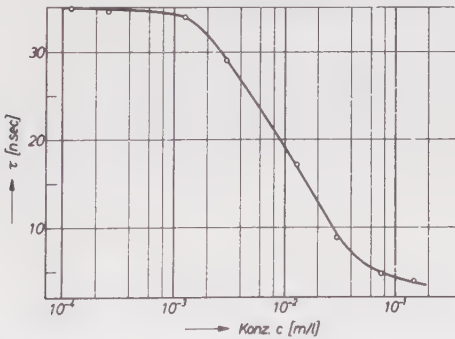


Abb.26: Konzentrationsabhängigkeit der Abklingzeit τ von N-methyl-acridin-chlorid in H_2O

Die Kurven in den Abb.25 und 26 verlaufen sehr ähnlich. Für Konzentrationen $c < 10^{-3}$ m/l nehmen die Abklingzeiten einen konstanten Wert an. Für $c > 10^{-3}$ m/l fallen die Abklingzeiten und damit die Quantenausbeuten wegen der Konzentrationslöschung stark ab. Wesentlich anders verläuft die Kurve a in Abb.27, die für Fluorescein in einer 1 cm dicken Küvette gemessen wurde. Die Kurve b wurde durch Messungen in einer Küvette von 0,01 mm Schichtdicke erhalten und entspricht wieder weitgehend den oben beschriebenen Kurven. Zum Vergleich sind die von Schmillen¹⁶ mit einem Phasenfluorometer gemessenen Werte miteingezeichnet: Kurve c für 1 cm Schichtdicke, Kurve d für sehr geringe Schichtdicke.

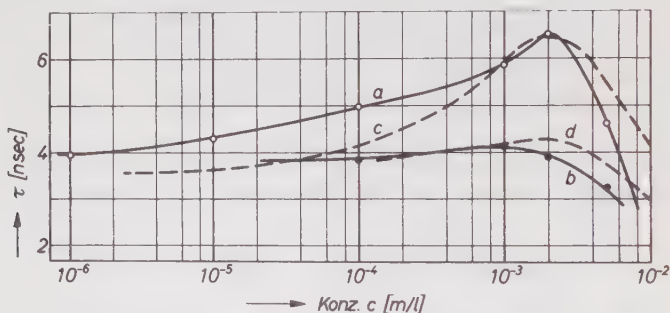


Abb.27: Konzentrationsabhängigkeit der Abklingzeit τ von Fluorescein in 0,1n NaOH in einer 1 cm-Küvette (Kurve a) und in einer 0,01 mm-Küvette (Kurve b) gestrichelt Messungen von Schmillen¹⁶ in einer 1 cm-Küvette (Kurve c) und in dünner Schicht (Kurve d)

Das Anwachsen von τ in Kurve a (c) der Abb.27 bis zur Konzentration $c = 2 \cdot 10^{-3}$ m/l erklärt sich durch die Reabsorption des Fluoreszenzlichtes und anschließender Sekundäremission. In

Kurve b ist der Einfluß der Reabsorption durch die kleine Schichtdicke stark gemindert, so daß τ für $c < 10^{-3}$ m/l nahezu konstant bleibt.

Bei exponentiellem Abklingen kann die durch Reabsorption beeinflusste Abklingzeit τ_R aus der Abklingzeit τ der Primärfluoreszenz, der Quantenausbeute Q und dem Anteil A des reabsorbierten Fluoreszenzlichtes berechnet werden. In erster Näherung sei dabei A für alle Teile der Küvette konstant. Der reabsorbierte Anteil der Primärfluoreszenz regt nun die Sekundärfluoreszenz an. Aus der so entstehenden Anregungsstrahlungsleistung kann mit dem Superpositionstheorem 5.1 die Abklingfunktion der Sekundärfluoreszenz berechnet werden, deren reabsorbierter Anteil A eine weitere Fluoreszenz anregt. Durch Summation über die einzelnen Folgefluoreszenzen erhält man die Abklingfunktion der beobachtbaren Gesamtfluoreszenz:

$$\begin{aligned} 6.1 \quad I_R(t) &= \text{Const.} \cdot Q(1-A) e^{-t/\tau} \sum_{n=0}^{\infty} (QA t)^n / (n! \tau^n) \\ &= \text{Const.} \cdot Q(1-A) e^{-(1-QA)t/\tau} = \text{const.} \cdot e^{-t/\tau_R} \end{aligned}$$

Die durch Reabsorption beeinflusste Abklingfunktion $I_R(t)$ klingt also auch wieder rein exponentiell ab mit der Abklingzeit τ_R . Es gilt nach 6.1:

$$6.2 \quad \tau/\tau_R = 1 - QA$$

A kann aus der Überlappung von Absorptions- und Fluoreszenzspektrum, der Konzentration und der Geometrie der Beobachtungsanordnung abgeschätzt werden. Mit abnehmender Konzentra-

tion und Küvettenschichtdicke sinkt A, wodurch sich τ_R nach 6.2 an τ annähert. Dieses Verhalten wird durch die in Abb.28 wiedergegebenen Messungen bestätigt. Es wurden hier die Abklingzeiten τ_R von Fluorescein für drei Konzentrationen in Abhängigkeit von der Küvettenschichtdicke aufgetragen.

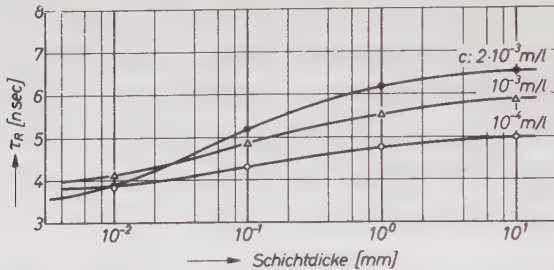
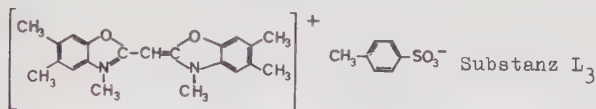
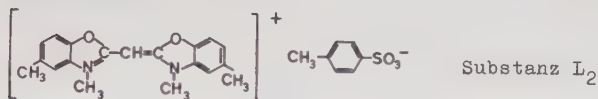


Abb.28: Abklingzeit τ_R von Fluorescein in 0,1n NaOH in Abhängigkeit von der Küvettenschichtdicke

Für die Konzentrationen $c = 10^{-3}$ m/l und $c = 10^{-4}$ m/l nähern sich bei abnehmender Schichtdicke die Abklingzeiten τ_R asymptotisch dem Wert τ der Primärfluoreszenz. τ_R für $c = 2 \cdot 10^{-3}$ m/l nimmt bei kleinen Schichtdicken einen geringeren Wert an, da sich bei dieser Konzentration bereits die Konzentrationslöschung bemerkbar macht.

VII. Abklingfunktionen von Monomeren-Dimeren-Fluoreszenzen

Nach Untersuchungen von Molzahn et al⁸² bilden u.a. die beiden Bis-(N-methyl-benzoxazol)-monomethincyanin-Salze L₂ und L₃ in Lösung fluoreszenzfähige Dimere, die sich im Absorptions- und im Fluoreszenzspektrum von den Monomeren unterscheiden.



Das Absorptionsspektrum der Dimeren ist nach kürzeren Wellenlängen, das Fluoreszenzspektrum nach längeren Wellenlängen verschoben bezüglich der entsprechenden Monomeren-Spektren. Die Abklingfunktionen von L₂ und L₃ in Wasser und in Glycerin sind bei genügend hohen Konzentrationen aus zwei exponentiell abklingenden Komponenten zusammengesetzt. Die einzelnen Komponenten können mit dem graphischen Verfahren aus Teil V, 2 (s. Abb. 23) getrennt dargestellt werden.

Mit zunehmender Verdünnung von L₂ und L₃ in Wasser und in Glycerin wächst der Anteil der kurzlebigen Komponente an der Gesamtabklingfunktion. Während die langlebige Komponente in Wasser auch noch bei der Konzentration $c = 10^{-5}$ m/l auftritt, kann sie in Glycerin schon bei den Konzentrationen $c \leq 10^{-3}$ m/l für L₂ und $c \leq 10^{-4}$ m/l für L₃ nicht mehr eindeutig festgestellt werden. Die langlebige Komponente kann wegen dieses

Verhaltens der Dimeren-Fluoreszenz und die kurzlebige Komponente der Monomeren-Fluoreszenz zugeordnet werden.

Die Zuordnung mehrerer Komponenten einer zusammengesetzten Abklingfunktion kann auch durch die spektrale Zerlegung des Fluoreszenzlichtes erfolgen. Zu diesem Zweck eignet sich die Methode der Momentan-Spektroskopie besonders dann, wenn die Abklingzeiten der Einzelkomponenten stark verschieden sind, was bei diesem Beispiel erfüllt ist.

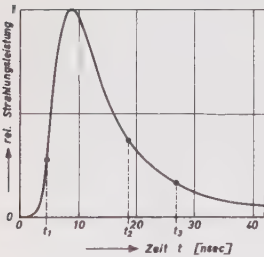


Abb. 29a

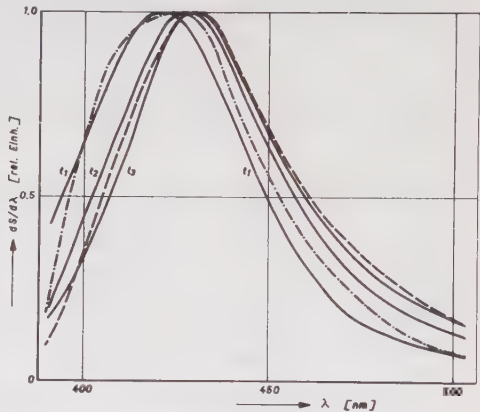


Abb. 29b

Abb. 29a: Abklingfunktion der Gesamtfluoreszenz von L_2 in Glycerin (Konz.: 10^{-2} m/l) mit den Zeitpunkten t_1

Abb. 29b: Momentan-Emissionsspektren von L_2 zu den Zeitpunkten t_1 der Abb. 29a (ausgezogene Kurven)
gestrichelte Kurve: Fluoreszenzspektrum bei stationärer Anregung von L_2 in H_2O (Konz.: 10^{-3} m/l)
strich-punktierte Kurve: Fluoreszenzspektrum bei stationärer Anregung von L_2 in Glycerin (Konz.: 10^{-2} m/l)
 $dS/d\lambda$: im Wellenlängenintervall λ bis $\lambda + d\lambda$ pro Zeiteinheit emittierte Strahlungsenergie

In Abb.29a ist die Abklingfunktion der Gesamtfluoreszenz einer 10^{-2} -molaren Lösung von L_2 in Glycerin mit den drei Zeitpunkten t_i dargestellt. Zu diesen Zeitpunkten wurden die Momentan-Emissionsspektren gemessen, die in Abb.29b wiedergegeben sind. Strich-punktiert wurde für die gleiche Lösung das bei stationärer Anregung gemessene Fluoreszenzspektrum mit-eingezeichnet. Außerdem ist in Abb.29b das mit stationärer Anregung gemessene Fluoreszenzspektrum von L_2 in Wasser (Konz.: 10^{-3} m/l) gestrichelt angegeben, das nach Molzahn et al.⁸² im wesentlichen der Dimeren-Fluoreszenz entspricht. Alle Spektren der Abb.29b sind auf den gleichen Maximalwert nor-miert. Die Momentanspektren nähern sich mit aufeinanderfolgen-den t_i immer mehr dem Dimeren-Spektrum, da mit wachsendem t die langlebige Komponente in der Gesamtabklingfunktion an-teilsmäßig immer stärker überwiegt. Eine solche Änderung der Fluoreszenzspektren während des Abklingvorgangs tritt bei rei-nen Monomeren-Fluoreszenzen im allgemeinen nicht auf, was am Beispiel des Chininsulfats über zwei Dekaden der Abklingfunk-tion hin bestätigt wurde.

In Tab.3 sind die Abklingzeiten τ_1 für die Monomeren und τ_2 für die Dimeren zusammengestellt. Für die leeren Felder in den letzten beiden Spalten der Tabelle konnten die Abkling-zeiten nicht bestimmt werden, da die dazugehörigen Fluores-zenzkomponenten nicht mehr aufzulösen waren. In Klammern sind die τ_1 -Werte angegeben, für die die Fluoreszenzkomponente erst graphisch von der Gesamtfluoreszenz getrennt werden muß-te. Diese Werte sind mit mittleren relativen Meßfehlern von etwa 30% behaftet. Sie liegen deutlich höher als die übrigen

Werte für τ_1 , was erklärt werden kann durch den erhöhten systematischen Fehler des Auswerteverfahrens, den Einfluß der Dissoziation der angeregten Dimeren und der großen Reabsorptionswahrscheinlichkeit des Fluoreszenzlichtes der Monomeren (s.6.2).

Substanz	Lösungs- mittel	Konz. (m/l)	τ_1 (nsec)	τ_2 (nsec)
L ₂	H ₂ O	10 ⁻³	-	30,5
L ₂	"	10 ⁻⁴	-	30,7
L ₂	"	5 · 10 ⁻⁵	(1,4)	-
L ₂	Glycerin	10 ⁻²	(2,0)	31,1
L ₂	"	10 ⁻⁴	1,1	-
L ₂	"	10 ⁻⁵	1,0	-
L ₃	H ₂ O	10 ⁻³	-	25,3
L ₃	"	10 ⁻⁴	-	25,7
L ₃	Glycerin	10 ⁻²	-	25,3
L ₃	"	10 ⁻³	(1,8)	25,1
L ₃	"	10 ⁻⁴	1,0	-

Tab.3: Abklingzeiten der Monomeren-Fluoreszenz τ_1 und der Dimeren-Fluoreszenz τ_2 von L₂ und L₃

Für eine 10⁻³-molare Lösung von L₂ in Glycerin ergab sich mit dem verkürzten Auswerteverfahren aus Teil V (s.Abb.22) durch Messung von $t_{20\%}$ die Abklingzeit der Gesamtfluoreszenz zu 1,6 nsec, während durch Messung von $t_{10\%}$ der Wert 2,0 nsec resultierte. Bereits bei dieser Konzentration ist also schon die langlebige Dimeren-Komponente geringfügig an der Gesamtfluoreszenz beteiligt, wodurch keine einfach exponentielle Abklingfunktion gemessen werden kann.

VIII. Abklingfunktionen von Monomeren-Excimeren-Fluoreszenzen

Das Fluoreszenzspektrum von Pyren in Lösung besteht bei kleinen Konzentrationen aus einer stark strukturierten Bande $\bar{M}$ mit dem Hauptmaximum bei 394 nm. Mit wachsender Konzentration nimmt die Intensität einer breiten, unstrukturierten Bande $\bar{E}$ bei 482 nm zu, während die violette Bande $\bar{M}$ schwächer wird⁵⁷. Das Absorptionsspektrum ändert sich hingegen nicht mit der Konzentration. $\bar{M}$ entspricht der Fluoreszenz der Monomeren und $\bar{E}$ der Fluoreszenz der Excimeren, die nach Schema II(Teil II) gebildet werden und nur im angeregten Zustand stabil sind⁵⁷. Die Excimerenbildung ist inzwischen für eine ganze Reihe polyzyklischer Kohlenwasserstoffe nachgewiesen worden (z.B. Benzol⁸³, Naphtalin⁸⁴ und Derivate⁸⁵, Anthracenderivate⁸⁶, Perylen und Derivate⁸⁷).

Am Beispiel des Pyrens in n-Octylalkohol werden die Abklingfunktionen für die Monomeren- und die Excimeren-Fluoreszenz gemessen. Zur Auswertung der Messungen eignen sich die im Teil II abgeleiteten Gleichungen 2.29, bzw. 2.34 und 2.35 nicht unmittelbar. Diese Gleichungen werden deshalb in folgender Weise vereinfacht: Der Wurzelausdruck in 2.29 kann zumindest für große Zeiten t vernachlässigt werden. Mit den dort angegebenen Bezeichnungen ergibt sich dann aus 2.29 für die Abklingfunktion der Monomeren:

$$8.1 \quad I(t) = I_0 \exp(-(1/\tau_M + ac)t) \quad \text{für } t > 0$$

Ist außerdem auch noch die Anzahl $M(t)$ der pro Zeiteinheit an

den Wirkungsbereich des angeregten Moleküls herandiffundierenden Monomeren zeitunabhängig (vergl. 2.30), dann ergibt die gleiche Rechnung wie in Teil II für die Abklingfunktion $I_E(t)$ der Excimeren:

$$8.2 \quad I_E(t) = \text{Const.} \cdot ac(1/\tau_E - 1/\tau_M - ac)^{-1} (e^{-(1/\tau_M + ac)t} - e^{-t/\tau_E})$$

Die beiden Gleichungen 8.1 und 8.2 stimmen mit den von Birks et al.⁸⁸ abgeleiteten überein, wenn die Dissoziation der Excimere in ein angeregtes und ein unangeregtes Monomeres vernachlässigbar ist.

Die Monomeren-Fluoreszenz klingt nach 8.1 mit der Abklingzeit τ_{Mc} exponentiell ab, was für große t experimentell bestätigt wurde. Für τ_{Mc} gilt:

$$8.3 \quad 1/\tau_{Mc} = 1/\tau_M + ac$$

τ_{Mc} kann direkt gemessen werden, wenn das Fluoreszenzlicht spektral zerlegt wird, so daß nur die Strahlungsleistung aus der Bande $\bar{M}$ beobachtet wird (Filter F_E : PAL 401). Aus der Konzentrationsabhängigkeit von τ_{Mc} kann dann die Abklingzeit τ_M für unendlich große Verdünnung bestimmt werden.

In Abb.30 ist $1/\tau_{Mc}$ gegen die Konzentration c aufgetragen. Die Meßwerte liegen auf einer Geraden, deren Ordinatenabschnitt dem Wert von $1/\tau_M$ bei unendlich großer Verdünnung entspricht. Diese Extrapolation für $c = 0$ ergibt:

$$\tau_M = 260 \text{ nsec}$$

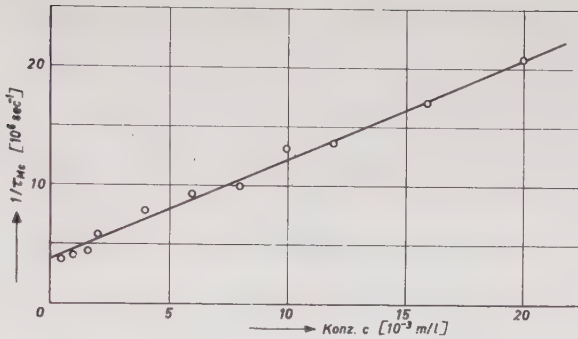


Abb.30: Bestimmung von τ_M und $a = 4\pi DR_L$ von Pyren in n-Octylalcohol nach 8.3

τ_{Mc} : Abklingzeit der Monomerenfluoreszenz für große t

Außerdem kann aus der Steigung der Geraden in Abb.30 die Konstante a bestimmt werden:

$$a = 1,39 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$$

Die Konstante a kann auch aus ihrer Bestimmungsgleichung berechnet werden, wenn für die Diffusionsbewegung der unangeregten Monomeren M gegen die angeregten M^* die Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes vorausgesetzt wird. Es gilt dann für die gegenseitige Diffusionskonstante D :

$$8.4 \quad D = D_M + D_{M^*} \approx 2D_M = kT / (3\pi R_D \eta) \quad \text{mit}$$

k : Boltzmann-Konstante T : absolute Temperatur
 R_D : Molekylradius von M η : Zähigkeit des Mediums

Setzt man weiter voraus, daß der Abstand R_L , bei dem gerade Excimerenbildung zwischen M und M^* eintritt, übereinstimmt

mit dem in 8.4 eingehenden Radius R_D , dann gilt:

$$8.5 \quad a = 4\pi D R_L = 8\pi D_M R_L = 8kT/(3\eta)$$

$$= 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \quad \text{für } T = 300^\circ \text{K und der Zähig-}$$

$$\text{keit von n-Octylalkohol}^{57} \quad \eta = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ dynsec/cm}^2$$

Dieser Näherungswert für a stimmt gut mit dem experimentell bestimmten Wert überein. Ähnliche Übereinstimmungen wurden auch von Birks et al.⁸⁸ für Pyren in Cyclohexan gefunden.

Mit dem aus dem Kalottenmodell abgeschätzten Wert $R_D = 5 \text{ \AA}$ und der makroskopischen Zähigkeit $\eta = 8,8 \cdot 10^{-2} \text{ dynsec/cm}^2$ kann D nach 8.4 berechnet werden:

$$D = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Aus dem experimentell bestimmten Wert von a und diesem Wert für D ergibt sich die Konstante b aus 2.29:

$$b = 2R_L/(\sqrt{\pi D}) = a(\pi D)^{-3/2}/2 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{1/2}$$

Wenn für die Abklingzeit τ_E der Excimeren gilt $1/\tau_E \gg 1/\tau_M + ac$, dann klingt die Excimeren-Fluoreszenz für große t exponentiell mit der Abklingzeit τ_{Mc} ab. Im umgekehrten Fall $1/\tau_E \ll 1/\tau_M + ac$ verläuft $I_E(t)$ für große t exponentiell mit der Abklingzeit τ_E .

Die Abklingzeit τ_{Ec} der Excimeren-Fluoreszenz wurde für verschiedene Konzentrationen c aus dem Ausläufer der reinen Excimeren-Abklingkurve ermittelt (Filter F_E : 6 mm GG7, Schott) und zusammen mit τ_{Mc} in Abb.31 gegen c aufgetragen.

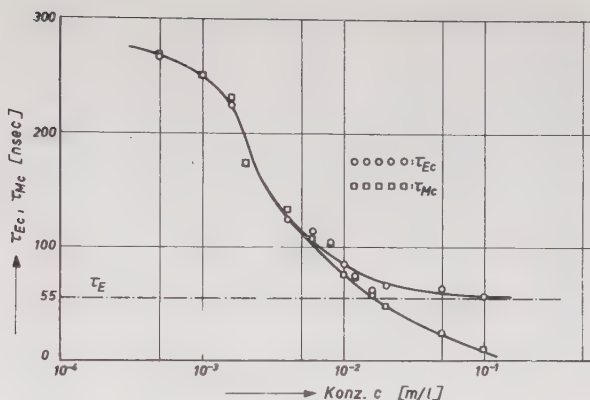


Abb.31: Abklingzeiten der Monomeren τ_{Mc} und der Excimeren τ_{Ec} in Abhängigkeit von der Konzentration c
 τ_E : Abklingzeit der Excimeren bei unendlich großem c

Für kleine Konzentrationen ist wie oben erwartet $\tau_{Ec} = \tau_{Mc}$.
 Für $c > 10^{-2}$ m/l nähert sich τ_{Ec} asymptotisch dem Wert von τ_E . Aus Abb.31 kann abgelesen werden:

$$\tau_E = 55 \text{ nsec.}$$

Damit sind alle Parameter näherungsweise bestimmt, die in die vollständigen Gleichungen 2.34 und 2.35 für die Abklingfunktionen $I_E(t)$ der Excimeren eingehen. Diese Gleichungen können jetzt mit dem experimentellen Befund verglichen werden. Zu diesem Zweck sind in Abb.32 für die beiden Konzentrationen $c = 1 \cdot 10^{-2}$ m/l und $c = 5 \cdot 10^{-2}$ m/l die gemessenen Abklingfunktionen der Excimeren-Fluoreszenz dargestellt. Miteingezeichnet sind als Punkte die nach 2.34 numerisch bestimmten Funktionswerte.

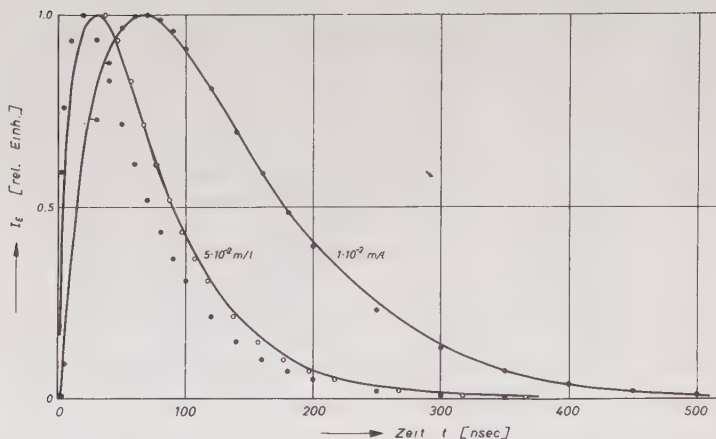


Abb.32: Gemessene Abklingfunktionen der Excimeren-Fluoreszenz

$I_E(t)$ für die Konzentrationen $c = 1 \cdot 10^{-2}$ m/l und

$c = 5 \cdot 10^{-2}$ m/l

dunkle Punkte: nach 2.34 berechnete Werte von $I_E(t)$

helle Punkte: berechnete Werte für $c = 5 \cdot 10^{-2}$ m/l um

17 nsec nach größeren Zeiten verschoben

Alle Funktionen der Abb.32 sind auf den gleichen Maximalwert normiert. Die experimentelle Abklingkurve für $c = 10^{-2}$ m/l stimmt gut überein mit den berechneten Werten. Für $c = 5 \cdot 10^{-2}$ m/l ist die gemessene Kurve deutlich nach größeren Zeiten verschoben und hat eine größere Halbwertsbreite als die berechnete Funktion. Verschiebt man die berechneten Werte um 17 nsec nach längeren Zeiten, dann fallen diese Werte (helle Punkte in Abb.32) wieder gut mit der Abfallflanke der gemessenen Kurve zusammen. Diese Verzögerung und Verbreiterung der gemessenen Kurve gegenüber der berechneten kann erklärt werden mit der endlichen Dauer des Anregungsblitzes. Die Mo-

moneren werden nicht von einem δ -Impuls angeregt, wie es in der Rechnung angenommen wurde, sondern von dem Lichtimpuls $S_A(t)$ mit einer endlichen Dauer der Strahlungsleistung. Dadurch wird die Fluoreszenz der Monomeren verzögert (s. Abb. 21), was sich relativ viel stärker auf die Abklingfunktion der Monomeren für $c = 5 \cdot 10^{-2}$ m/l auswirkt, da diese wesentlich schneller abklingt als die Monomeren-Abklingfunktion für $c = 10^{-2}$ m/l (s. Abb. 1). Eine Verbreiterung der Excimeren-Abklingfunktion bei hohen Konzentrationen ist auch noch durch die Dissoziation (s. Schema II) der Excimeren zu erwarten, die auch bei der obigen Rechnung vernachlässigt wurde.

A n h a n g

ALGOL-Programm zur Berechnung von $S(t)$ nach 5.1

```

*BEGIN**COMMENT*FALTUNGSINTEGRAL;
*INTEGER*TAU,TAUMIN,TAUMAX,ZB,NG,K,T,TU,ZB2,D,TKAX,J,SCHRITT,B;
*REAL*N,V,ANMAX,STK,3AX,MASS;
*ARRAY*IE[0:4,1:100],ARRE[1:100],S[0:4,2:20],MAX[0:4];
*PROCEDURE*DRUCK(Z,VO,NA,Z4);*CODE*;
WRITE('
    IRA-KRATZEN-ANREGUNG,INTERPOLIERTE WERTE

T [NSEC]      ANREGUNG      T [NSEC]      ANREGUNG
');
READ(TAUMIN,TAUMAX,N,ZB,V);MASS:=ZB/N;NG:=ENTIER(N)+1;
*BEGIN**COMMENT*BLOCK:DATEINTERPOLATION;
*ARRAY*DATE[0:NG];
*FOR*K:=0*STEP*1*UNTIL*NG*DO*READ(DATE[K]);ANMAX:=0;
*FOR*T:=1*STEP*1*UNTIL*ZB*DO*
*BEGIN* TU:=ENTIER(T/MASS);ARRE[T]:=DATE[TU]+(DATE[TU+1]-DATE[TU])*(T-MASS*TU)/MASS;
*IF*ARRE[T]*GREATER*ANMAX*THEN*ANMAX:=ARRE[T];
*END*;ZB2:=ZB/2;
*FOR*T:=1*STEP*1*UNTIL*ZB*DO*
PRINT(T,ENTIER(100*ARRE[T]/ANMAX),ZB2*T,ENTIER(100*ARRE[ZB2*T]/ANMAX));
*END*BLOCK;
WRITE('

    ABKLINGFUNKTIONEN FÜR VERSCHIEDENE TAU-WERTE
');TAU:=TAUMIN;
ANF: *FOR*K:=0,1,2,3,4*DO*MAK[K]:=0;
T:=7;
INT1: TU:=T-1;*FOR*K:=0,1,2,3,4*DO*
*BEGIN* STK:=ARRE[T];IE[K,TU]:=EXP(-TU/(TAU*V*MAK[K]));
*FOR*D:=1*STEP*1*UNTIL*TH*DO*STK:=STK+IE[K,D]*ARRE[T-D];
S[K,TU]:=STK;
*IF*STK*GREATER*MAK[K]*THEN*MAK[K]:=STK;
*END*1. INTEGRATION;
*IF*SE[K,T]*EQUAL*MAK[K]*THEN*
*BEGIN* T:=T+1;*GOTO*INT1;
*END*ELSE*
*BEGIN* T*AC:=T;WRITE('
T      TAU= ',T,TYPE(TAU);
WRITE(' ,0      TAU= ,2      TAU= ,4      TAU= ,6      TAU= ,8 [NSEC]

1      ');
*FOR*K:=0,1,2,3,4*DO*DRUCK(100*ARRE[1]/MAK[1],3,3,3);WRITE('
');*FOR*J:=1*STEP*1*UNTIL*TH*DO*
*BEGIN* DRUCK(J,3,0,5);*FOR*K:=0,1,2,3,4*DO*DRUCK(100*SE[K,J]/MAK[K],3,3,3);
WRITE('
');
*END*;

```

```

'END' AUSDRUCKEN BIS MAX+1;
T:=T+1; SCHRITT:=1;
INT2: 'IF' T GREATER ZB THEN 'BEGIN' B:=T-ZB; AHR[T]:=0; 'END' 'ELSE' B:=1; TU:=T-1;
DRUCK(T,3,0,5);
'FOR' K:=0,1,2,3,4 'DO'
'BEGIN' 'FOR' J:=T-SCHRITT STEP 1 UNTIL TU 'DO' I[K,J]:=EXP(-J/(TAU+V*K));
STN:=AHR[T]; 'FOR' D:=B STEP 1 UNTIL TU 'DO' STN:=STN+I[K,D]*AHR[T-D];
DRUCK(,2-STN/MAX[K],3,3,3);
'END' 2. INTEGRATION;
'IF' STN/MAX[A]*GREATER 10-2 THEN
'BEGIN' SCHRITT:=ENTIER(T/(2-TMAX-2))+1; T:=T+SCHRITT; WRITE('
'); 'GOTO' INT2;
'END'; 'IF' TAU EQUAL TAU+IN THEN BAX:=MAX[0];
WRITE('
');
MAXIMAL WERTE (BEZOGEN AUF TAU=IN)
''); DRUCK(TMAX-1,3,0,4); 'FOR' K:=0,1,2,3,4 'DO' DRUCK(MAX[K]/BAX,3,4,2);
'IF' TAU LESS TAU+MAX THEN
'BEGIN' TAU:=TAU+1; WRITE('
');
''); 'GOTO' ANF;
'END';
PRINT (BAX);
'END' PROGRAM 4;

```

Bedeutung der Eingabedaten:

TAUMIN: kleinste Abklingzeit τ der Funktion $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$ von 5.1, mit der die Rechnung begonnen wird.

TAUMAX: größte Abklingzeit τ , mit der die Rechnung beendet wird

V: Schrittweite zwischen aufeinanderfolgenden τ -Werten

N: Anzahl der Integrationszeiten während der Meßzeit einer Abklingfunktion

ZB: Zeiteichnung des Oszillographen

DAT[K]: Meßwert der Anregungsstrahlungsleistung $S_A(t)$ (s.5.1) zur Zeit der K-ten Integration

Die errechneten Werte für die Abklingfunktionen werden mit einer Code-Prozedur aus der Marburger Programmbibliothek (ALGOL-MR 2: Festkommaausgabe) in Tabellenform ausgedruckt (Befehl: DRUCK). Die Funktionen sind auf denselben Maximalwert 100 normiert. Am Ende jeder Tabelle werden jeweils die unnormierten Maximalwerte dividiert durch den Maximalwert der Funktion für $\tau = \text{TAUMIN}$ ausgegeben.

Literaturverzeichnis

- 1: E.Gaviola: Ann.d.Physik 81 (1926), 681
- 2: F.Duschinsky: Z.f.Physik 81 (1933), 7, 23
- 3: R.W.Wood: Proc.Roy.Soc. 99 (1921), 362
- 4: P.F.Gottling: Phys.Rev. 22 (1923), 566
- 5: F.Duschinsky: Z.f.Physik 78 (1932), 586
- 6: M.L.Brüninghaus: C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 211 (1940), 253
- 7: A.Müller, R.Lumry, H.Kokubun: Rev.Sci.Instr. 36(1965), 1214
- 8: L.A.Tumerman, W.Szymanowski: C.R.Acad.Sci.USSR 15 (1937),
323
- 9: O.Mærks: Z.f.Physik 109 (1938), 685
- 10: W.Kirchhoff: Z.f.Physik 116 (1940), 115
- 11: K.L.Rau: Optik 5 (1949), 277
- 12: M.D.Galanin: Veröff.d.Acad.d.USSR, Phys.Inst. 5 (1950), 341
- 13: W.Hanle, O.Kotschak, A.Scharmann: Z.f.Naturf. 6a (1951), 202
- 14: E.A.Bailey, G.K.Rollefson: J.Chem.Phys. 21 (1955), 1315
- 15: B.D.Venetta: Rev.Sci.Instr. 30 (1959), 450
- 16: A.Schmillen: Z.f.Physik 135 (1953), 294
- 17: L.Brewer et al: Rev.Sci.Instr. 33 (1962), 1450
- 18: W.Hanle, H.G.Jansen: Z.f.Naturf. 9a (1954), 791
- 19: F.Rohde: Z.f.Naturf. 8a (1953), 156
- 20: H.Knau: Z.f.Naturf. 12a (1957), 881
- 21: H.G.Kloss, G.Wendel: Z.f.Naturf. 16a (1961), 61
- 22: E.Fink, K.H.Welge: Z.f.Naturf. 19a (1964), 1193
- 23: R.J.Carbone, P.R.Longaker: Appl.Phys.Lett. 4 (1964), 32
- 24: G.B.Collins: Phys.Rev. 74 (1948), 1543
- 25: C.B.Zarowin: Rev.Sci.Instr. 34 (1963), 1054
- 26: I.O.Elliot, S.H.Liebson, R.D.Myers, C.F.Ravilious: Rev.
Sci.Instr. 21 (1950), 631
- 27: L.Bittmann, M.Furst, H.Kallmann: Phys.Rev. 87 (1952), 83
- 28: A.Schmillen, K.Kramer: Z.f.Naturf. 16a (1961), 1192
- 29: I.Broser, H.Kallmann, C.Reuber: Z.f.Naturf. 5a (1950), 79
- 30: Briggs: J.Opt.Soc.Am. 31 (1941), 543
- 31: R.F.Post, N.S.Shiren: Phys.Rev. 78 (1950), 80
- 32: S.H.Liebson, M.E.Bishop, I.O.Elliot: Phys.Rev. 80 (1950), 907
- 33: F.B.Harrison: Nucl. 12(3) (1954), 24

- 34: H.B.Phillips, R.K.Swank: Rev.Sci.Instr. 26 (1955), 15
- 35: F.Gläser: Z.f.Naturf. 11a (1956), 1030
- 36: S.S.Brody: Rev.Sci.Instr. 28 (1957), 1021
- 37: R.K.Swank, W.L.Buck: Rev.Sci.Instr. 30 (1959), 880
- 38: R.G.Bennett: Rev.Sci.Instr. 31 (1961), 1275
- 39: H.Dreeskamp, A.K.Gosh, M.Burton: Rev.Sci.Instr. 32 (1961), 304
- 40: L.M.Bollinger, G.E.Thomas: Rev.Sci.Instr. 32 (1961), 1044
- 41: J.B.Birks, T.King, I.Munro: Proc.Phys.Soc. 80 (1962), 355
- 42: O.J.Steingraber, I.B.Berlamm: Rev.Sci.Instr. 34 (1963), 524
- 43: G.C.Brown: Rev.Sci.Instr. 34 (1963), 414
- 44: T.M.Holzberlein: Rev.Sci.Instr. 35 (1964), 1041
- 45: F.P.Schäfer, K.Röllig: Z.f.Phys.Chem. NF40, (1964), 198
- 46: Th.Förster: "Fluoreszenz organischer Verbindungen" (Göttingen 1951)
- 47: A.Einstein: Z.f.Physik 18 (1917), 121
- 48: S.J.Strickler, R.A.Berg: J.Chem.Phys. 37 (1962), 814
- 49: Th.Förster: Z.f.Naturf. 4a (1949), 321
- 50: R.G.Bennett: J.Chem.Phys. 41 (1964), 3037
- 51: Yu.A.Kurskii, A.S.Selivanenko: Opt.Spectr. 8 (1960), 340
- 52: M.v.Smoluchowski: Z.f.Phys.Chem. 92 (1918), 129
- 53: F.C.Collins, G.E.Kimball: J.Colloid.Sci. 4 (1949), 425
- 54: A.Weller: Z.f.Phys.Chem. NF13 (1957), 335
- 55: H.Kautsky: Biochem.Z. 291 (1937), 271
- 56: B.Stevens: Nature 192 (1961), 725
- 57: Th.Förster, K.Kasper: Z.f.Phys.Chem. NF1, (1954), 275
Z.f.Elektrochem. 59 (1955), 976
E.Döller, Th.Förster: Z.f.Phys.Chem. NF34 (1962), 132
E.Döller: Z.f.Phys.Chem. NF34 (1962), 151
- 58: A.Jablonski: Z.f.Physik 103 (1936), 526
Z.f.Naturf. 16a (1961), 1
- 59: M.F.Perrin: J.de Phys. 7 (1926), 390
- 60: W.Szymanowski: Z.f.Physik 95 (1935), 466
- 61: W.Kessel: Z.f.Physik 103 (1936), 125
- 62: R.K.Bauer: Z.f.Naturf. 18a (1963), 718
- 63: G.Pietri: IRE Trans. NS9 (1962), 62
- 64: Q.A.Kerns, F.A.Kirsten, G.C.Cox: Rev.Sci.Instr. 30 (1959), 31
- 65: S.I.Andreev, M.P.Vanyukov: Sov.Phys.-Tech.Phys. 6 (1962), 700
7 (1962), 538

- 66: G.Pietri: IRE Trans. NS 9 (1962), 62
- 67: S.I.Andreev, M.P.Vanyukov: Sov.Phys.-Tech.Phys.8(1964),644
- 68: C.F.Hendee, W.B.Brown: Phil.Tech.Rundsch. 7 (1957/58),237
- 69: G.K.Herb, W.J.Van Sciver: Rev.Sci.Instr. 36 (1965), 1650
- 70: I.B.Berlman: J.Chem.Phys. 34 (1961), 1083
- 71: J.Yguerabide, M.Burton: J.Chem.Phys. 37 (1962), 1757
- 72: M.Schütze: Angew.Chem. 70 (1958), 697
- 73: J.B.Birks, D.J.Dyson: Proc.Roy.Soc. 275 (1963), 135
- 74: W.R.Ware, B.A.Baldwin: J.Chem.Phys. 40 (1964), 1703
- 75: F.Perrin: Ann.phys. 12 (1929), 169
- 76: W.Szymanowski: Z.f.Physik 95 (1936), 440
- 77: M.D.Galanin: Dokl.Akad.Nauk SSSR NS70 (1950), 989
- 78: A.M.Bonch-Bruevich: Izvest.Akad.Nauk SSSR 20,5 (1956), 591
- 79: E.Clar: "Polycyclic Hydrocarbons" Acad.Press 1964
- 80: I.B.Berlman, O.J.Steingraber: J.Chem.Phys. 43 (1965), 2140
- 81: M.L.Brüninghaus: Ann.Phys. 3 (1948), 199
- 82: D.Molzahn: Diplomarbeit 1961, Privatmitteilungen
- 83: T.V.Ivanova, G.A.Mokeeva, B.Ya.Sveshnikov: Opt.Spectr. 12 (1962), 325
- 84: E.Döller, Th.Förster: Z.f.Phys.Chem. NF31 (1962), 274
- 85: B.Stevens, M.I.Ban: Trans.Far.Soc. 60 (1964), 1515
- 86: J.B.Birks, L.G.Christophorou: Proc.Roy.Soc.274 (1963), 552
- 87: J.B.Birks, L.G.Christophorou: Spectrochim.Acta19(1963),401
- 88: J.B.Birks, D.J.Dyson, I.H.Munro:Proc.Roy.Soc.275(1963),575

Die vorliegende Arbeit entstand in den
Jahren 1964-65 im physikalisch-chemischen
Institut der Universität Marburg.
Herrn Professor Dr. H.Kuhn und Herrn
Dr. F.P.Schäfer danke ich herzlich für
die tatkräftige Förderung dieser Arbeit.

L e b e n s l a u f

Geburt: 29.12.1937 in Chemnitz

Eltern: Dipl.-Ing. Oskar Röllig und Frau Anneliese, geb. Jurg-schat

Schulzeit: 1944-51 Volksschule und 1951-53 Oberschule in Chem-nitz, 1953-57 Zinzendorf-Gymnasium in Königsfeld/
Schwarzw., 1957 Abitur

Studienzeit: SS 1957-WS 61/62 Studium der Physik an der Uni-versität Tübingen, SS 1962-WS 65/66 Studium der Physik
und der Betriebswirtschaftslehre an der Universität
Marburg

Examina: 3.6.1960 Physik-Diplomvorprüfung in Tübingen,

23.11.1963 Diplom-Hauptprüfung für Physik in Marburg

Publikationen: F.P.Schäfer, K.Röllig: Z.Phys.Chem. NF40 (1964),
198

F.P.Schäfer, K.Röllig: Ber.Bunsenges. 68 (1964), 895

Seit Dezember 1963 bin ich im physikalisch-chemischen Insti-tut der Universität Marburg als wissenschaftlicher Angestell-ter beschäftigt. Am 16.9.65 heiratete ich Gisela Busse, Bad
Essen.

Meine akademischen Lehrer waren u.a. die Herren Professoren
und Dozenten: Braunbek, Flügge, Huppert, Kirsch, Kneser, Krü-ger, Kuhn, Lenz, Madelung, Möllenstedt, E.Müller,
M.Müller, Mühleisen, Philipp, Pickert, Rüdorff, Schu-ber, Stoll, Walcher, Wielandt, Wolter.

